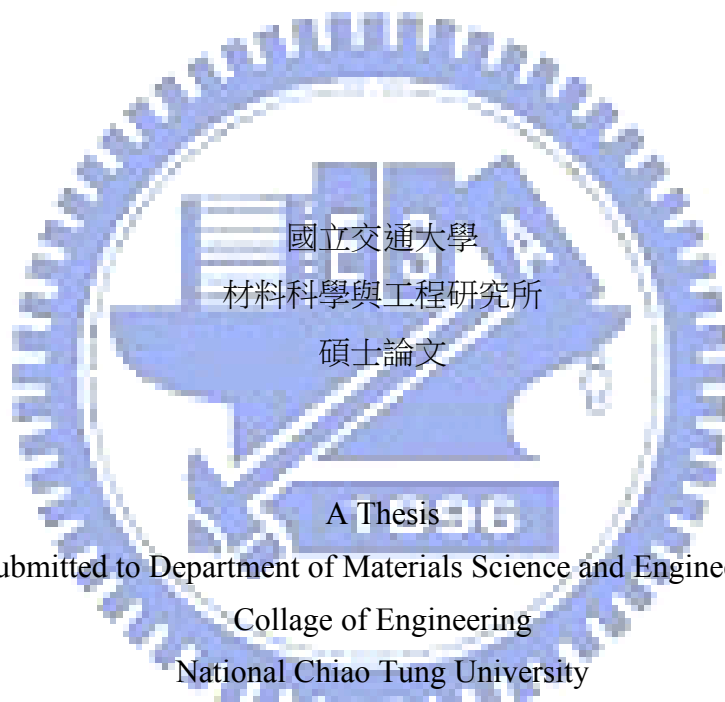


鍺銻碲相變化薄膜的電氣性質與相變化行為之研究

Electrical Properties and Phase Transition Behaviors of GeSbTe Phase-change Thin Films

研究生：陳沿州
指導教授：謝宗雍 博士

Student: Yen-Chou Chen
Advisor: Dr. Tsung-Eong Hsieh



Submitted to Department of Materials Science and Engineering
Collage of Engineering
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
in Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國96年10月

鍺銻碲相變化薄膜的電氣性質與相變化行為之研究

學生：陳沿州

指導教授：謝宗雍 博士

國立交通大學 材料科學與工程學系

摘要

相變化記憶體 (Phase-change Random Access Memory, PRAM) 被譽為下一世代的電子式記憶媒體。本論文以自組之電性量測系統測量鍺銻碲 (GeSbTe) 相變化記憶體薄膜之電氣性質，量測所得代入 Percolation 理論模型與 Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) 方程式分析及其相變化過程之結晶相之成長機制，並比較摻雜氮 (N) 與鉬 (Mo) 對 GeSbTe 薄膜之電性與相變化行為的影響。實驗結果顯示，GeSbTe 薄膜之非晶態-晶態相變化活化能 (Activation Energy, E_a) 有隨膜厚的減少而降低之趨勢，對不同膜厚之試片，JMAK 方程式之分析顯示其有不同的結晶相成長模式，膜厚為 100 nm 試片，成長方式為在表面形成球狀結晶，再往垂直試片方向成長；20 nm 試片則形成介於圓柱與球狀的成長方式。氮與鉬的摻雜之 GeSbTe 薄膜之相變化活化能與結晶溫度均提昇，其原因為推測為晶粒細化所致。

Electrical Properties and Phase Transition Behaviors of GeSbTe

Phase-change Thin Films

Student: Yen-Chou Chen

Advisor: Dr. Tsung-Eong Hsieh

Department of Materials Science and Engineering

National Chaio-Tung University

ABSTRACT

Phase-change random access memory (PRAM) is expected to be the next generation electronic storage media. In this study, we measured the electrical properties of GeSbTe phase-change thin films *via* a self-assembly electrical property measurement system and the results were transferred to the percolation theoretical model and Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) equation to analyze the phase transition behaviors of phase-change layer. The GeSbTe layers doped with nitrogen (N) or molybdenum (Mo) were also prepared and their electrical properties and phase transition behaviors were investigated accordingly. Experimental results showed that the activation energy (E_a) of amorphous-to-crystalline phase transition decreases with the decrease of film thickness. The JMAK analysis revealed distinct phase growth models in GeSbTe films with various thicknesses. With 100 nm thickness samples, nucleations occur at the surface away from the substrate and first grow spherically, then grow in the direction perpendicular to the surface. With 20 nm thickness samples, nucleations grow in the shape between cylinders and spheres. As to the doped samples, the E_a 's and recrystallization temperatures increase for both N-doped and Mo-doped GeSbTe layers. It is speculated that the doping causes the grain

refinement and thereby escalates the values of E_a 's.



誌 謝

感謝謝宗雍老師在實驗討論上的指點與提攜，並給了我這個機會進入實驗室學習到別人學不到的儀器組裝技巧。

本論文的完成亦得感謝郁仁學長，這兩年來夙夜匪懈的儀器維修與組裝和實驗方向與結果的討論，都因為你大力的支持和指導，使得本論文能完成而嚴謹。感謝羽筠學姐在儀器組裝不順遂時提供許多意見，也感謝炯鑫同學的互相鼓勵。實驗室的鴻鍾、謹聰學弟、凱第學妹當然也不能忘記，你/妳們的歡樂搞笑我銘感在心。兩年裡的日子，實驗室裡共同的生活點滴，學術上的討論、吃飯閒聊的趣味……，感謝眾位學長姐、同學、學弟妹的共同砥礪，你/妳們的陪伴讓兩年的研究生生活變得絢麗多彩。

女朋友在背後的默默支持更是我前進的動力，沒有妳在不順遂時的體諒、安慰，相信這兩年的生活將是很不一樣的光景。而好友蔡雨霖、A高、濟公、小雞的義氣相伴更是令人感動，在此一併致謝。

最後，謹以此文獻給含辛茹苦養大我的雙親，尤其是我媽媽，沒有她從小督促我，就沒有今天的成果。



目錄

摘要	i
Abstract.....	ii
誌謝	iii
目錄	iv
圖目錄.....	vi
表目錄.....	viii
符號表.....	ix
第一章 緒論	1
第二章 文獻回顧	2
2-1、相變化記憶體 (PRAM) 的發展.....	2
2-2、相變化合金記錄原理	3
2-3、Ovonic轉換 (Ovonic Switch)	5
2-4、Ge-Sb-Te材料	7
2-5、相變化記憶體的發展.....	13
2-6、Kissinger方法.....	15
2-7、JMAk理論	17
2-8、Percolation 理論.....	24
2-9、Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ 的摻雜.....	28
2-10、研究動機.....	29
第三章 實驗方法及步驟	30
3-1、實驗方法及步驟.....	30
3-2、試片製備	31
3-3、摻雜	31
3-4、即時電性量測	31
3-5、活化能量測	33
3-6、結晶分率實驗.....	33
3-7、結構、平均粒徑分析.....	34

第四章 實驗結果與討論	35
4-1、電性量測系統之組裝	35
4-2、成份分析	39
4-3、GeSbTe薄膜之分析	40
4-3-1、電性與結構分析	40
4-3-2、相變化活化能 (E_a) 計算	42
4-3-3、Avrami指數	45
4-4、摻雜之GeSbTe薄膜之分析	52
4-4-1、電性分析	52
4-4-2、XRD結構分析	55
第五章 結論	59
第六章 未來研究與展望	61
參考文獻	62



圖目錄

圖2-1、相變化材料以不同時間、大小的電流擦拭與寫入時溫度的變化[6]。.....	4
圖2-2、非晶相與結晶相之間的差異。.....	4
圖2-3、利用不同大小的電壓脈衝使相變化材料在結晶相與非晶相之間做多狀態的記錄 [5]。.....	4
圖2-4、記憶交換與臨界交換之間的 I - V 曲線[8]。.....	5
圖2-5、正常鍵結的 C_0^2 原子與缺陷對 C_3^+ 、 C_1^- [10]。.....	6
圖2-6、相變化材料在低導電度至高導電度的結構變化[11]。.....	7
圖2-7、(a) Ge-Sb-Te三元相圖及GeTe-Sb ₂ Te ₃ 擬二元合金線的位置；(b)圖上半部為 擬二元合金線的高溫相圖，下半部為低溫非晶相、介穩定相，與穩定相的界線 [12]。.....	9
圖2-8、擬二元合金中的三個共晶化合物的原子堆疊狀態[13]。.....	9
圖2-9、(a)擬二元相的結晶速率等時線；(b)為利用示差熱掃描量熱儀(Differential Scanning Calorimetry, DSC)分析所得之結晶溫度[12]。.....	10
圖2-10、Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ 的FCC相原子排列方式[14]。.....	11
圖2-11、Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ 薄膜片電阻對溫度的曲線[15]。.....	12
圖2-12、在不同溫度退火的Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ 薄膜之XRD圖譜[15]。.....	12
圖2-13、(a) IBM[2]與(b) Philips的PRAM元件結構[4]。.....	14
圖2-13、成核成長示意圖 [37]。.....	19
圖2-14、V. Weidenhof等人求得之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln(t)$ 曲線[40]。.....	22
圖2-15、V. Weidenhof等人重新定義 $t = 0$ 後，計算出的Avrami指數[40]。.....	22
圖2-16、H. Seo等人以橫截面TEM觀察Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ 之相變化過程，發生順序為(a)至 (c)[31]。.....	23
圖2-17、Percolation結晶形成步驟[38]。.....	25
圖2-18、導電度與結晶分率的關係[13]。.....	26
圖2-19、(a) Effective Media理論模型；(b) Wiener Upper Bound 模型[44]。.....	26
圖3-1、實驗流程。.....	30
圖3-2、即時電性量測系統。.....	32

圖4-1、加熱真空腔體上視圖。	35
圖4-2、探針組裝示意圖。	36
圖4-3、探針組示意圖。	37
圖4-4、自動量測程式架構示意圖。	38
圖4-5、150 nm厚的GeSbTe在1°C/min的電阻率對溫度曲線。	41
圖4-6、Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ 在不同溫度退火後的XRD圖。	41
圖4-7、在不同升溫速率下，(a) 20 nm (b) 50 nm (c) 100 nm (d) 150 nm厚的GeSbTe薄膜的電阻率對溫度變化。	43
圖4-8、GeSbTe粉末試樣在不同升溫速率之DSC圖譜。	43
圖4-9、電性與DSC量測GeSbTe試樣所得之Kissinger Plot。	44
圖4-10、100 nm厚之GeSbTe薄膜在160°C下退火的 (a) 導電率 (b) 結晶分率對時間的圖。	46
圖4-11、100 nm厚GeSbTe試片的 (a) Effective Media模型；(b) Wiener Lower Bo模型及 (c) Wiener Upper Bound模型的 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln(t)$ 圖。	47
圖4-12、20 nm厚之GeSbTe薄膜在160°C下退火6小時的 (a) 導電率 (b) 結晶分率對時間的圖。	49
圖4-13、20 nm厚GeSbTe試片的 (a) Effective Media模型；(b) Wiener Lower Bound模型與 (c) Wiener Upper Bound模型的 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln(t)$ 圖。	50
圖4-14、100 nm厚GeSbTe成長模式，順序為 (a) → (d)。	51
圖4-15、20 nm厚GeSbTe成長模式，順序為 (a) → (c)。	51
圖4-16、150 nm下純GeSbTe、鉬摻雜，與氮摻雜的1°C/min電阻率對溫度曲線。	53
圖4-17、(a) 鉬與 (b) 氮摻雜的GeSbTe電阻率對溫度曲線。	53
圖4-18、GeSbTe、摻雜鉬與氮等三個試片分別在170、190與230°C下退火的繞射圖譜。	55

表目錄

表2-1、PRAM研發概況。	3
表2-2、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 結晶溫度、活化能，與量測方法。	17
表2-3、Avrami指數與成長幾何形狀的關係。	21
表2-4、Avrami指數與 ΔH 值的比較。	24
表2-5、不同介電層對結晶動力學的影響[43]。	24
表2-6、摻雜對結晶溫度與活化能的影響。	28
表4-1、K-type熱電偶電位-溫度轉換方程式參數[58]。	38
表4-2、ICP-Mass成份分析結果 (<i>at.%</i>)。	39
表4-3、不同膜厚之GeSbTe的結晶溫度和活化能。	44
表4-4、GeSbTe及摻雜鉬或氮試片的結晶溫度與活化能。	54
表4-5、元素的原子半徑[61-62]。	56
表4-6、GeSbTe與摻雜鉬與氮試片的晶格常數和平均晶粒尺寸。	57



符號表

B ：繞射峰值的半高寬

D ：晶粒直徑

E_a ：反應的活化能

E_g ：成長活化能

E_n ：成核活化能

I ：電流

R ：反射率

R_a ：非晶相的反射率

R_c ：結晶相的反射率

T ：溫度

T_c ：結晶溫度

T_g ：玻璃轉換溫度

T_m ：最大反應速率的溫度

V ：整體體積

V_β ： β 相體積

$V_{\beta e}$ ： β 相延伸體積

d ：膜厚

k ：JMAK的反應速率常數

k_B ：波茲曼常數

n ：Avrami常數

t ：時間

v ：電位差

v_h ：維持電壓 (holding voltage)

x ：反應物體積百分比

ΔH ：成核與成長的活化能

Φ ：升溫速率



θ : 繞射角角度

κ_T : 反應速率常數

λ : X-ray波長

π : 圓周率

ρ : 電阻率

σ : 整體的導電度

σ_l : 低導電相的導電度

σ_h : 高導電相的導電度

τ : 時間

\dot{G} : 成長速率

\dot{N} : 單位體積的成核速率



第一章

緒論

近年來，相變化記憶體（PRAM）的研究日趨熱絡，因為其有當今兩大主流記憶體的優點，其一為快速的寫入速度媲美動態隨機存取記憶體（Dynamic Random Access Memory, DRAM）；另一為資料非揮發的特性與快閃記憶體（Flash Memory）相似。相變化記憶體所使用的材料大多為應用在DVD-RAM上的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ，所記錄的方式是以電流加熱材料，控制其形成結晶相或淬火形成非晶相，而達到零與一的儲存。

本實驗以自組之電性量測系統測量GeSbTe薄膜之電氣性質變化，量測所得並代入Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) 方程式分析及其相變化過程之結晶相之成長機制，並比較摻雜氮（N）與鉬（Mo）對GeSbTe薄膜之電性與相變化行為的影響。對四個不同膜厚之試片所量得之活化能與文獻相差不大；此外，以示差熱掃描量熱儀（Differential Scanning Calorimetry, DSC）印證電性量測的活化能值亦大致相符。我們利用Percolation理論裡的不同模型，將電性結果轉換成結晶分率，並以JMAK理論討論結晶相的成長行為，對照先前的文獻，推估不同膜厚下的結晶相成長模式。

我們研究摻雜氮或鉬之GeSbTe薄膜的電氣性質與相變化行為之差異，實驗結果顯示，加入氮與鉬均使晶粒細化，因而使其結晶溫度與活化能上升。推測此兩種摻雜應有助於改善GeSbTe相變化薄膜的覆寫次數與資料保存期限。

第二章

文獻回顧

2-1、相變化記憶體（PRAM）的發展

隨著科技的發展，各式儲存媒體都需求更大的容量與更快的速度，電子式儲存媒體也依循這個趨勢發展。一直以來，電子記憶體總是無法兼顧快速的讀寫速度與非揮發的特性。強調快速讀寫的隨機存取記憶體（Dynamic Random Access Memory, DRAM）能以50 ns的速度讀寫，但需要維持一電流來保存資料；另一方面，不需供給電流就可永久保存資料的非揮發性記憶體（Non-volatile Memory），如快閃記憶體（Flash Memory），卻需要 μ s的寫入時間。而次世代的記憶體，如相變化記憶體（Phase-change Random Access Memory, PRAM），就綜合以上兩者的優點，具有快速寫入的能力與非揮發的特性。

美國Energy Conversion Devices（ECD）和Intel在1970年代做出第一個PRAM元件，那時的容量只有256 bits。時至今日，韓國三星公司（Samsung）已經將PRAM的實作容量提高到512 Mb，且計畫在2008年將容量提升到Gbits。目前研發PRAM的集團主要有四個[1-4]：

- （1）美國IBM、台灣 Macronix和德國Qimonda合作開發；
- （2）美國Intel、義大利STMicroelectronics；
- （3）韓國Samsung、
- （4）荷蘭Philips。

最新的研發成果列舉於下表2-1。

表2-1、PRAM研發概況。

公司	製程	材料	容量	I_{Reset}	電極/記錄材料接觸面積	生命期
IBM[1]	-	Doped GeSb	-	0.09 mA	60 nm ²	3×10 ⁴
Intel[2]	90 nm	Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	128 Mb	0.4 mA	400 nm ²	10 ⁸
Samsung[3]	90 nm	Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ - N	512 Mb	0.3 mA	1000 nm ²	10 ⁶
Philips[4]	-	Doped SbTe	-	0.1 mA	225 nm ²	10 ⁶

2-2、相變化合金記錄原理

PRAM的主要材料是將光碟系統的硫屬合金材料（Chalcogenide Alloy）應用在電子元件上。利用合金材料在結晶態或非晶態時的電阻差異來做為記錄，訊號寫入（Write）與擦拭（Erase）的方式是以電流加熱，如圖2-1所示。當擦拭時，施加短暫的大電流使材料熔融並淬火之而形成非結晶態；當寫入時，施加一較長時間的中等電流以超過結晶溫度而使非結晶態（Amorphous）轉變為結晶態（Crystalline），如圖2-2所示。讀取時，使用微小的電流，判斷記錄區是低電阻的結晶態或是高電阻的非晶態。此外，利用不同電壓脈衝可使結晶相階段性地轉變為非晶相[5]，如圖2-3所示。此種方式，可使單一元件能達到多狀態（Multistate）的記錄。

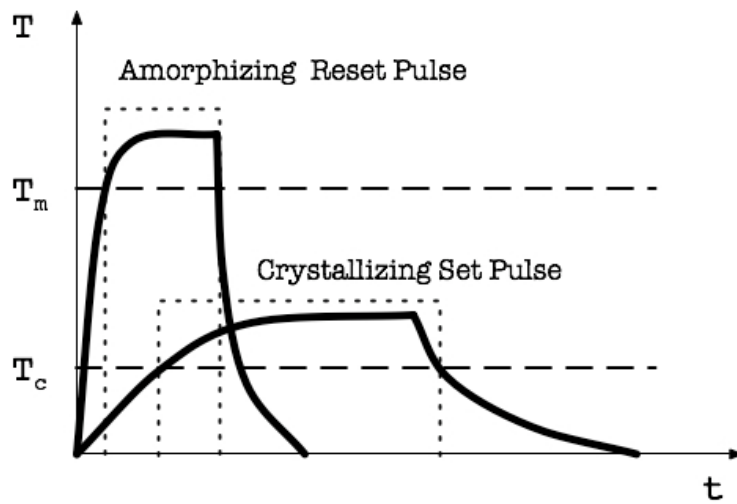


圖2-1、相變化材料以不同時間、大小的電流擦拭與寫入時溫度的變化[6]。

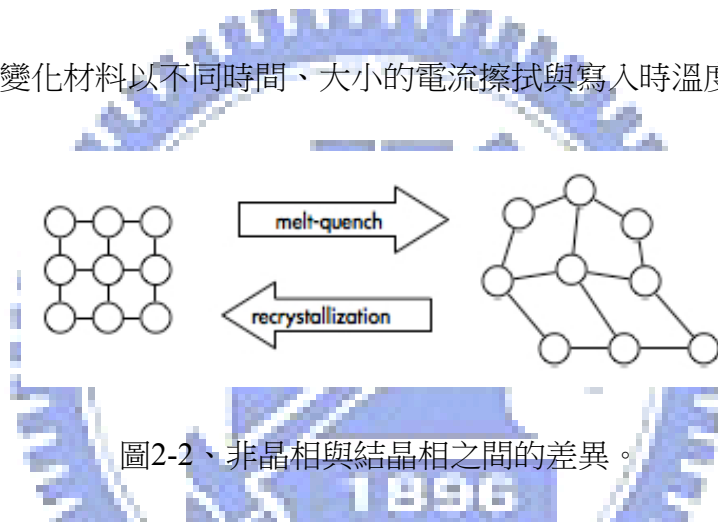


圖2-2、非晶相與結晶相之間的差異。

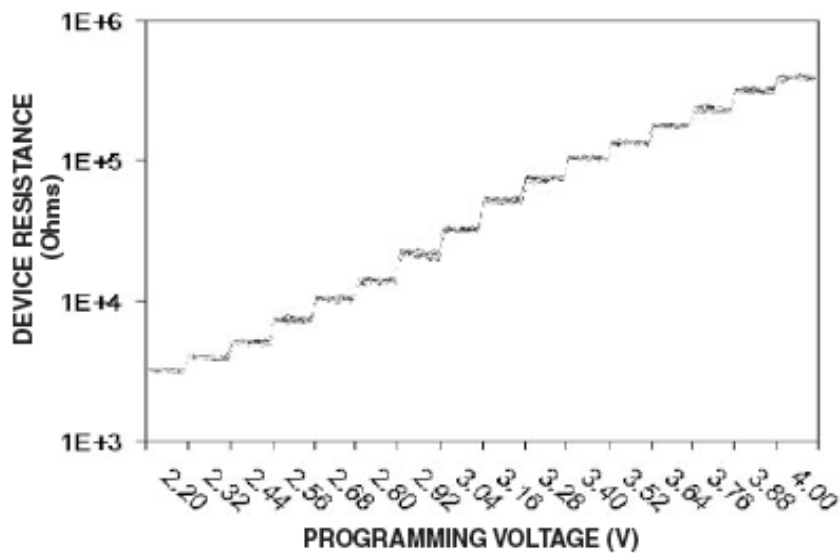


圖2-3、利用不同大小的電壓脈衝使相變化材料在結晶相與非晶相之間做多狀態的記錄 [5]。

2-3、Ovonic轉換（Ovonic Switch）

相變化材料最早是在1968年由美國ECD公司創辦人S.R. Ovshinsky所發現[7]。此種材料是以VI A族的硫（S）、硒（Se）、碲（Te）所組成，在一電壓脈衝下會在高導電性與低導電性之間轉換，其中又會因材料組成的不同而分為記憶轉換（Memory Switch）與臨界轉換（Threshold Switch）。如圖2-4。

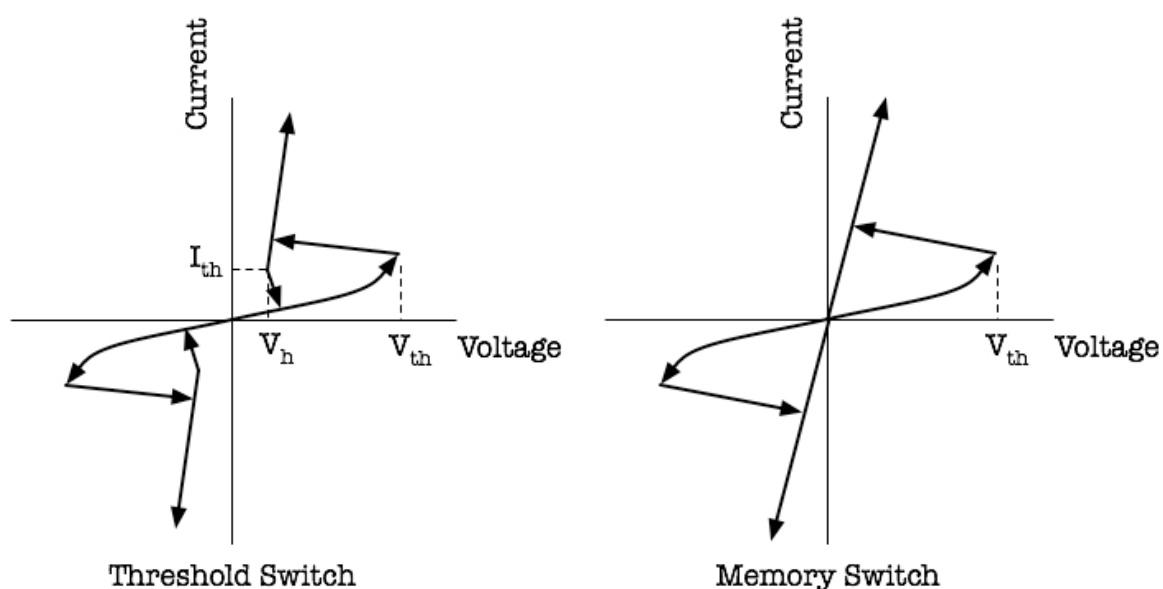


圖2-4、記憶交換與臨界交換之間的I-V曲線[8]。

不管是記憶型或是臨界型材料，在電壓升高至一臨界值 V_{th} 之前都會是低導電度的狀態。當電壓超過 V_{th} ，電流會隨著橫跨材料的電壓差降低而升高，形成一個負導電度（Negative Differential Conductivity, NDC）的曲線，此區即為轉換區。過了轉換區後，就形成了高導電度的區域。記憶型與臨界型在高導電度區的差別，在於記憶型材料不需要一個最小的維持電壓就能保持高導電度的狀態，而臨界型材料則需要一個維持電

壓（Holding Voltage, V_h ），若電壓低於維持電壓，材料又會回到低導電度的區域。

在結晶狀態中，硫族元素會以兩個單鍵相連形成鍊狀： C_0^2 ；在非結晶態中則容易形成高密度的缺陷對，一帶正電具有三個鍵結，與另一帶負電具有一個鍵結的原子 [9]，如圖2-5。其中的原子排列應有所扭曲。

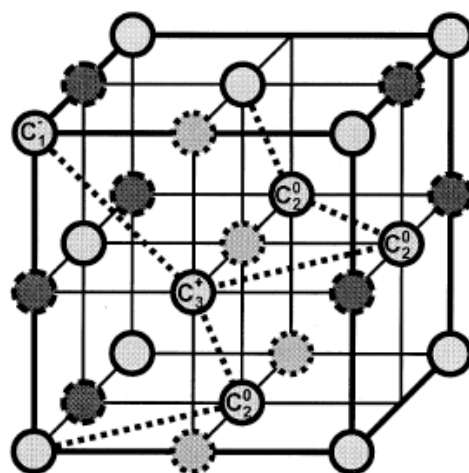


圖2-5、正常鍵結的 C_0^2 原子與缺陷對 C_3^+ 、 C_1^- [10]。

此缺陷對較正常鍵結有較低的能量，其反應式為：



式中 C_3^+ 與 C_1^- 原子中心則為載子的捕捉中心（Trap Center）。

在低導電度的狀態下，電壓上升產生的載子都被缺陷中心給捕捉，使得載子的遷移率很低，電流隨電壓上升的趨勢很緩慢。當捕捉中心都被載子填滿後，產生載子與捕捉載子之間的抵抗效應被破壞，將有更多的載子產生，遷移率也上升，而形成負導電度曲線。當到達高導電度區時，記憶型與臨界型材料有不同的機制：記憶型材料發生結構

改變，形成長串的硫族元素鍵結，導電度不會再變回低導電度狀態；臨界型則在材料中形成高載子濃度的通道「燈絲」（Filament），為了維持燈絲的存在，至少需要施加一電壓 v_h ，若電壓小於 v_h ，載子擴散至周圍消散，燈絲消失，又回到了低導電度狀態[11]。簡單機構如圖2-6所示。

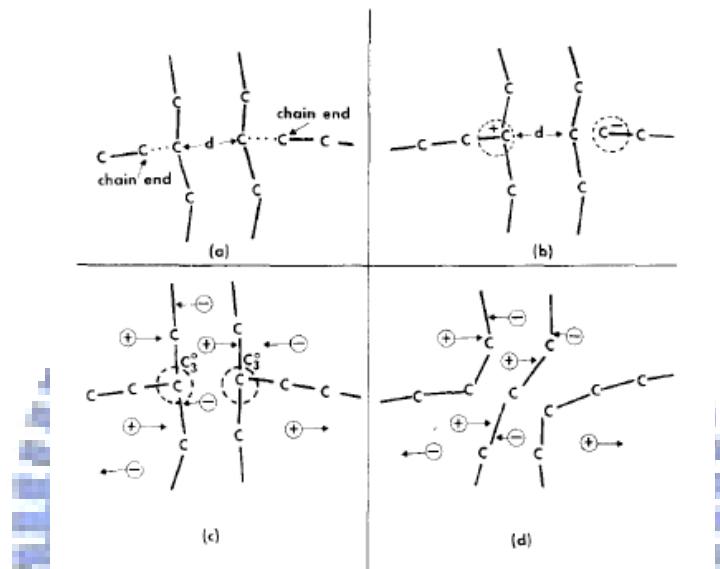


圖2-6、相變化材料在低導電度至高導電度的結構變化[11]。

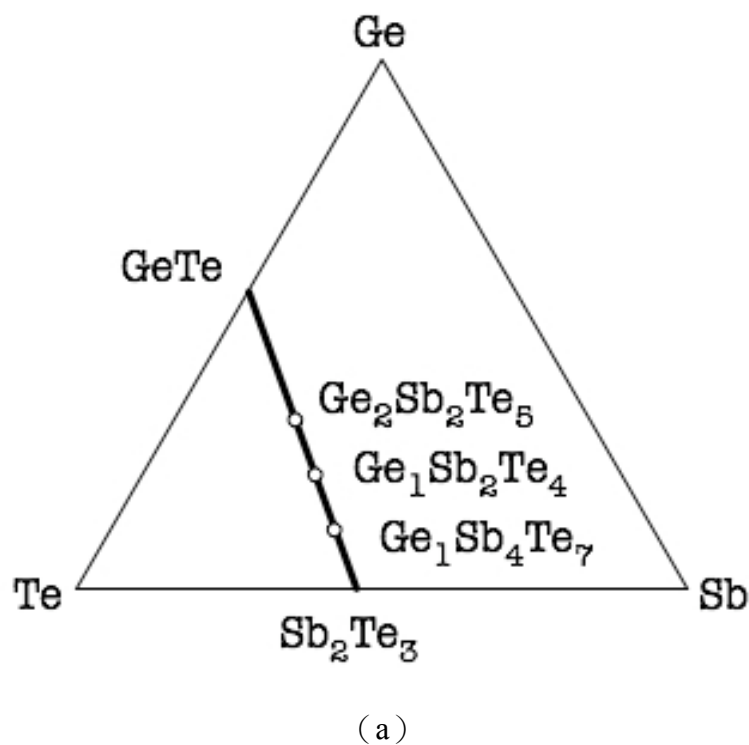
2-4、Ge-Sb-Te材料

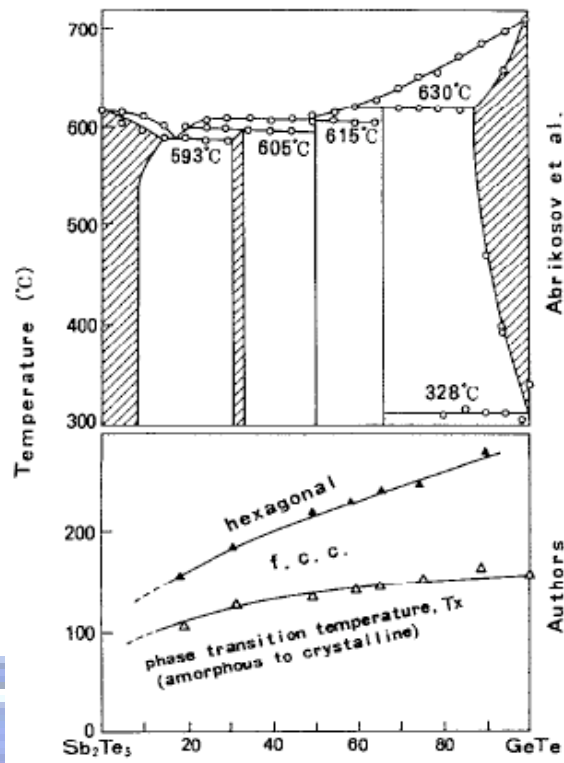
在光碟上的相變化材料主要分成兩類：一類為成核型（Nucleation-dominated）的材料，具有快速成核的特性，如 $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ 、 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 與 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 等，後者為DVD-RAM光碟中常見的記錄層材料；另一為成長型（Growth-dominated）材料，成核時間比起成長速率大得多，此材料大多是以SbTe合金為基底作摻雜，如 AgInSbTe 、 GeInSbTe 等。前者為DVD-RW光碟常見的記錄層材料。

目前PRAM元件開發最成功的是Samsung與Intel，利用的都是 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 。由於

此材料具有高速結晶的能力，經得起多次的覆寫（Over-write），與成長型材料比較，又不需要進行初始化（Initialization）的步驟，比較適合做為PRAM的記錄材料。另外，Hitachi利用的是氧摻雜的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ；Philips公司利用的是以 SbTe 為基底，摻雜入鍺（Ge）、銻（In）、銀（Ag）、鎵（Ga）等元素；IBM則利用摻雜的 GeSb 材料。

$\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 擬二元合金相圖（Pseudobinary Alloy Phase Diagram）是在1965年由N.Kh. Abrikosov與G.T. Danilova-Dobryakova所研發出來，如圖2-7所示。圖2-7（a）中粗線所示為 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 擬二元合金線在 Ge-Sb-Te 三相圖中的位置，圖2-7（b）中顯示了擬二元共晶線的高溫與低溫相圖。其中共有三個共晶化合物： $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 與 $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ ，其原子堆疊如圖2-8所示。





(b)

圖2-7、(a) Ge-Sb-Te三元相圖及GeTe-Sb₂Te₃擬二元合金線的位置；(b)圖上半部為擬二元合金線的高溫相圖，下半部為低溫非晶相、介穩定相，與穩定相的界線 [12]。

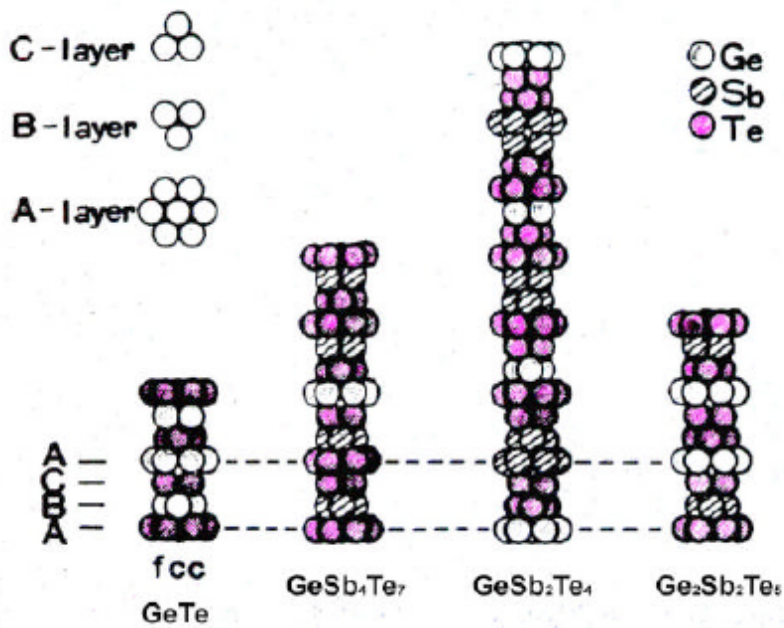


圖2-8、擬二元合金中的三個共晶化合物的原子堆疊狀態 [13]。

1991年N. Yamada等人利用雷射退火的方式研究結晶速率[12]，發現沿著擬二元合金線的合金組成可達成快速結晶的目的，並且隨著 Sb_2Te_3 的成份增加，結晶溫度下降及結晶速率變快，如圖2-9所示。其之所以能有快速結晶，是因為 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 擬二元合金就算不同成份也能結晶而不產生相分離，因此原子不需作長距離的移動，且中間化合物的介穩定相為FCC結構，其原子的排列具對稱性，與等向任意的非晶態原子排列類似，因此原子不需作長距離的移動就可從不規則排列轉換至規則排列。

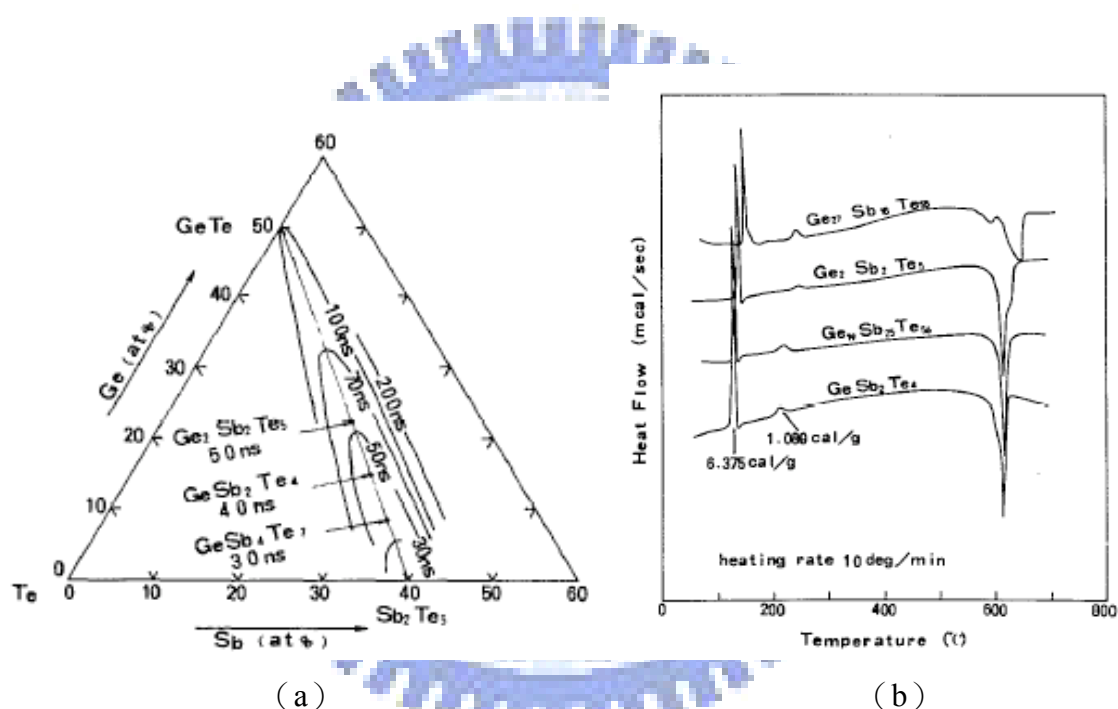


圖2-9、(a) 擬二元相的結晶速率等時線；(b) 為利用示差熱掃瞄量熱儀 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 分析所得之結晶溫度[12]。

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 因具有高的熱穩定性、高覆寫次數 ($\geq 10^5$) 與高速的結晶時間 (50 ns) 而成為DVD-RAM光碟中常見的記錄層材料。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 在介穩定相為FCC結構，高溫穩定相為Hexagonal結構。N. Yamada提出 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的原子在介穩定相中的排列[14]。Te

原子佔據其中4a的位置，Ge、Sb、與20%的空孔（Vacancy）佔據4b位置，如下圖2-10所示。

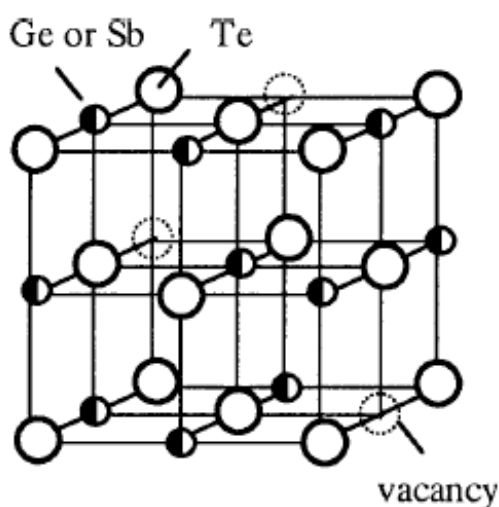


圖2-10、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的 FCC 相原子排列方式[14]。

I. Friedrich等人利用 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜片電阻（Sheet Resistance）在相轉換時的差異觀測轉換溫度，並量測 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的FCC與Hexagonal相轉換溫度與相轉換的活化能（Activation Energy, E_a ）[15]；其片電阻對溫度曲線如圖2-11所示。從圖中可看到電阻在 150°C 附近有一個巨大的片電阻變化，第二個變化約在 350°C 附近。他們將 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜在 170 、 260 、 300 ，及 380°C 退火10分鐘，判斷不同溫度下的相結構，確定了 150°C 的電阻變化肇因於 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 從非結晶相轉換至FCC相，而 350°C 的電阻變化源自FCC相轉變為Hexagonal相。他們計算了FCC與Hexagonal的晶格常數，FCC相之 $a = 6.007 \pm 0.008$ Å；Hexagonal相之 $a = 4.22 \pm 0.008$ Å、 $c = 17.18 \pm 0.04$ Å；其X光繞射（X-ray Diffraction, XRD）圖譜如圖2-12所示。

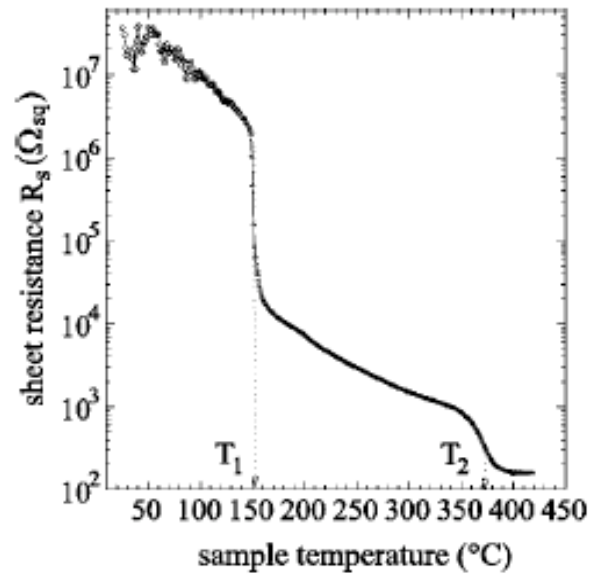


圖2-11、 $Ge_2Sb_2Te_5$ 薄膜片電阻對溫度的曲線[15]。

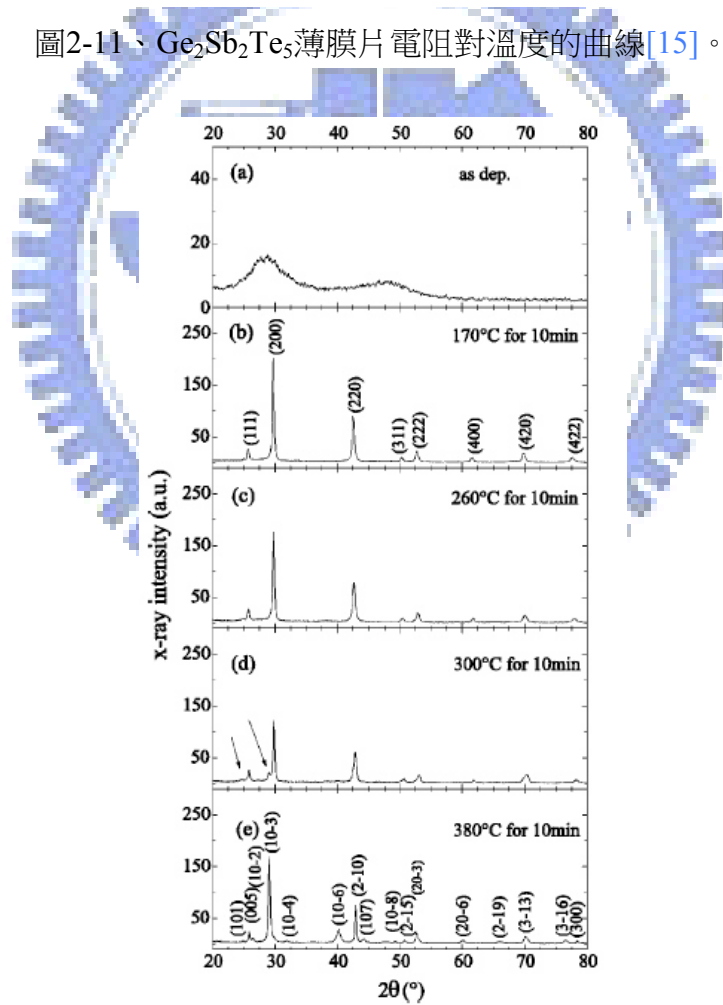


圖2-12、在不同溫度退火的 $Ge_2Sb_2Te_5$ 薄膜之XRD圖譜[15]。

2-5、相變化記憶體的發展

目前PRAM的條件足以勝過快閃記憶體，但之後還是有幾個發展的方向：

- (1) 覆寫次數：相變化材料之所以會毀壞，是由於殘留的結晶相存在於非晶相的母體中，以至於零與一之間的光反射率或電阻差異減小，或因為長期功率消耗使材料遭受破壞，產生孔洞等。在光碟上 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的覆寫次數約為 10^5 次[16]。目前快閃記憶體的覆寫次數約為 10^6 次，而美國Ovonyx公司已經將PRAM覆寫次數提升到大於 10^{13} 次[13]，因此目前PRAM有取代快閃記憶體的實力。而欲取代DRAM，PRAM的目標需超過 10^{15} 次才有可能勝出。改進覆寫次數的方式主要為材料改進或元件結構調整。如 J.M. Lee等人提出了新的 $\text{Ge}_1\text{Sb}_1\text{Te}_2$ 材料[17]；K. Nakayama等人提出了 $\text{Se}_1\text{Sb}_1\text{Te}_3$ [18]，均對覆寫次數有所提昇。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 最常見的改進方法就是摻雜。H. Horii等人證實氮摻雜能有效提昇PRAM的覆寫次數[19]，L. Men等人也證實鐵（Fe）或鋅（Zn）摻雜會對覆寫次數改善[20]。此外，將結元件結構從平常的上下電極改為環狀電極，降低電流大小，也可減小電流對材料的衝擊，進而提昇覆寫能力[21]。
- (2) 功率消耗：相變化材料靠的是電流轉化為熱能，使晶體結構改變。如果在Ovonic Switch中的臨界電壓能夠減小，或使Reset電流降低，都能夠使功率消耗改善。目前改善的方法大多是使記錄區的電極間距減小、電極與記錄材料的接觸面積減小，或使用更好的熱絕緣層。減小電極間距的好處是兩電極間的非晶態更容易形成電流通路，並能有效降低臨界電壓，且截面積小，電流密度更大，加熱便更有效率。如今IBM與Philips均將記錄層製成線狀，以達到最小體積的目的，如圖2-13 (a) - (b) 所示。

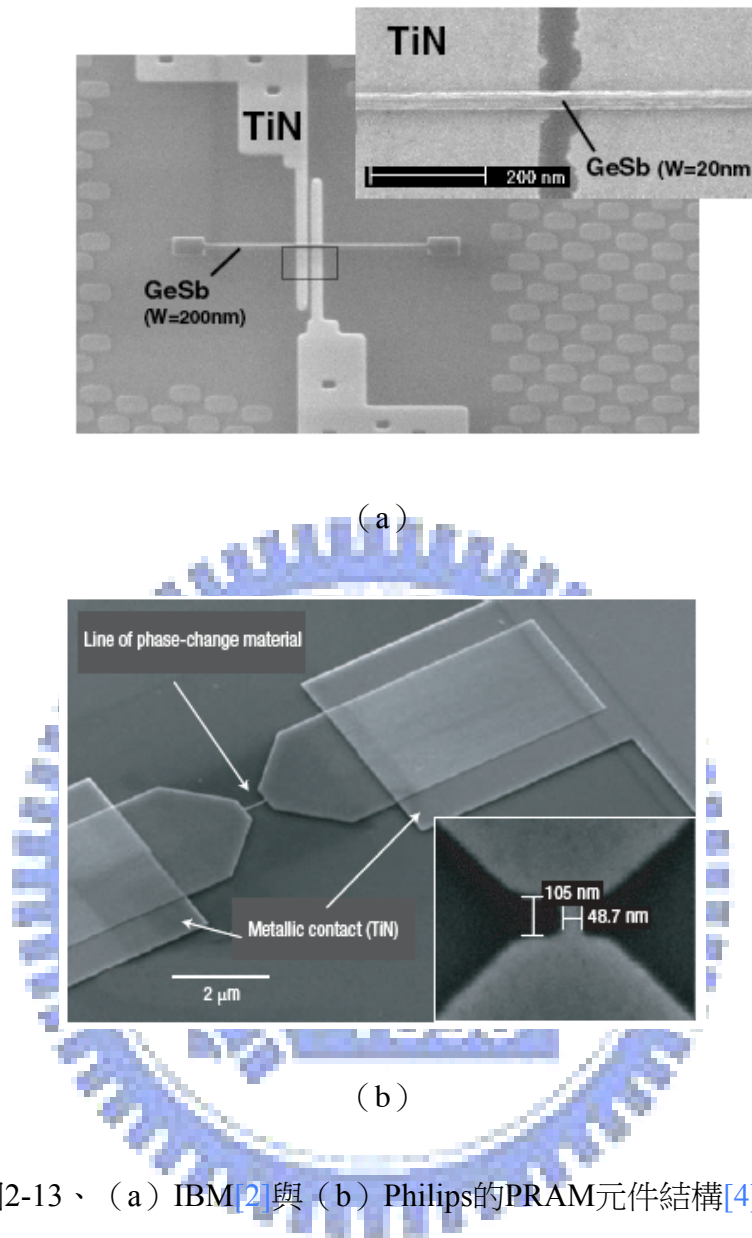


圖2-13、(a) IBM [2]與 (b) Philips的PRAM元件結構[4]。

(3) 資料保存時間：改進資料保存時間則是要避免資料在經過長期以小電流讀取、長時間放置，或高於一般工作室溫時，非結晶相緩慢變成結晶相而使資料損失。A. Redaelli等人證實 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 能以1 μA 的電流連續讀取10年而不損壞[22]。Ovonyx公司也指出 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 能在 130°C 保存資料10年[13]。

2-6、Kissinger方法

1956年Kissinger提出了一個簡單的方法來計算相變化反應的活化能[23-25]。在恆溫下，生成物比例隨時間的變化率與反應物比例成一正比關係：

$$\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_T = \kappa_T(1-x) \quad (2-2)$$

其中 x 為生成物的體積百分比， t 為時間， T 為溫度， κ_T 為反應速率常數。其中 κ_T 可寫為：

$$\kappa_T = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2-3)$$

A 為常數， k_B 為Boltzmann常數（ 1.38×10^{-23} J/atom-°K）， E_a 為活化能。

在實驗上，等升溫速率的控制比定溫容易，故Kissinger發展出了以不同的升溫速率來計算活化能的方法。當溫度隨時間改變時，

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_T + \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_t \frac{dT}{dt} \quad (2-4)$$

反應物比例在定時間下對溫度的變化率為定值，故 $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_t = 0$ 。則合併(2-2)、(2-3)

與(2-4)式：

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2-5)$$

當反應速率到達極限時，對溫度的微分為零：

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{dx}{dt}\right) = A \left[-\frac{dx}{dT} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) + (1-x) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \frac{E_a}{k_B T^2} \right] = 0 \quad (2-6)$$

定義反應速率最大時的溫度為 T_m ，故

$$\left. \frac{dx}{dT} \right|_{T=T_m} = (1-x) \frac{E_a}{k_B T_m^2} \quad (2-7)$$

因
$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (2-8)$$

升溫速率為定值，定義 $\frac{dT}{dt}$ 為 Φ ，將(2-5)及(2-8)式代入(2-7)式

$$\frac{\Phi E_a}{T_m^2 k_B A} = \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_m}\right) \quad (2-9)$$

對左右兩邊取對數時可得

$$\ln \frac{\Phi}{T_m^2} + \ln \frac{E_a}{k_B A} = -\frac{E_a}{k_B T_m} \quad (2-10)$$

對 $\frac{1}{T}$ 作微分，因左邊第二項為常數，微分後為零，故

$$\frac{d\left(\ln \frac{\Phi}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{E_a}{k_B} \quad (2-11)$$

每個不同的升溫速率，可由(2-6)式求得各自的最大反應速率溫度。再畫出 $\ln \frac{\Phi}{T_m^2}$

對 $\frac{1}{T_m}$ 的圖，連接幾個不同升溫速率的數據點，其斜率就是 $-\frac{E_a}{k_B}$ ，從中就可求得活化能

E_a 。

表2-2列出 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的非晶相轉換至FCC相之溫度與活化能，以DSC為主要量測方

法，另外也有即時電阻與穿透率變化的量測方法[12,15,26-31]。Ge₂Sb₂Te₅的第一個相轉換溫度隨升溫速率的不同而有些許差異，一般而言都在150至 170°C之間；而活化能約在2.0至2.5 eV。第二個相轉換溫度的差異則比較大，從稍大於200至350°C都有報導[12,15,32]；而活化能只有I. Friedrich等人以片電阻變化算得為3.64 eV。

表2-2、Ge₂Sb₂Te₅結晶溫度、活化能，與量測方法。

參考文獻	量測方法	T_c (amorphous → FCC, °C)	E_a (eV)
[12]	DSC	143	2.23
[15]	<i>In-situ</i> resistance	150	2.24
[26]	DSC	162	2.36
[27]	DSC	160	2.99
[28]	DSC	152	2.08
[29]	DSC	170	2.28
[30]	Transmittance Change	160	2.51
[31]	DSC	150	2.31

2-7、JMAK理論

JAMK理論是由W. A. Johnson、R. F. Mehl、M. Avrami與A. N. Kolmogorov所提出，其為生成物相變化體積比例（Volume Fraction）隨時間變化的表示[33-39]。JMAK公式的推導基於下列三點假設：

- (1) 等溫的相轉換過程；
- (2) 均質成核（Homogeneous Nucleation）；
- (3) 成長速率只與溫度有關，與時間無關。

我們定義在 α 相中產生 β 相的體積分率為 x ，成核位置均位於尚未轉換的 α 相中。假設

總體積 V ，單位體積的成核速率為 \dot{N} ，則在短暫時間 $d\tau$ 內總成核數目為 $V\dot{N}d\tau$ 。假設成長方向為等向性，速率為一定值 \dot{G} ，則在短暫時間內成長的半徑為 $\dot{G}d\tau$ 。若 β 相在形成初期彼此並不互相接觸，其體積為 V_β 。假設有一個核出現時間為 t ，在短暫時間內此核的體積變化量表示為：

$$dV_\beta = \frac{4\pi}{3} [\dot{G}(t-\tau)]^3 V\dot{N}d\tau \quad (2-12)$$

計算時間從0至 t 的體積，將 $\tau=0$ 積分至 $\tau=t$

$$V_\beta = \int_{\tau=0}^{\tau=t} \frac{4\pi}{3} [\dot{G}(t-\tau)]^3 V\dot{N}d\tau = V \frac{\pi}{3} \dot{N}\dot{G}^3 t^4 \quad (2-13)$$

則體積分率 x 可寫為：

$$x = \frac{V_\beta}{V} = \frac{\pi}{3} \dot{N}\dot{G}^3 t^4 \quad (2-14)$$

公式(2-14)只有當 $x \ll 1$ 時才成立。

當 β 相成長，此時晶粒會互相接觸，如圖2-13(c)， β 相的實際體積會比所有圓球晶粒體積的總和還小。在此我們定義不考慮晶粒重疊時的 β 相體積為 $V_{\beta e}$ ，延伸體積(Extended Volume)，而真正 β 相的體積為 V_β 。

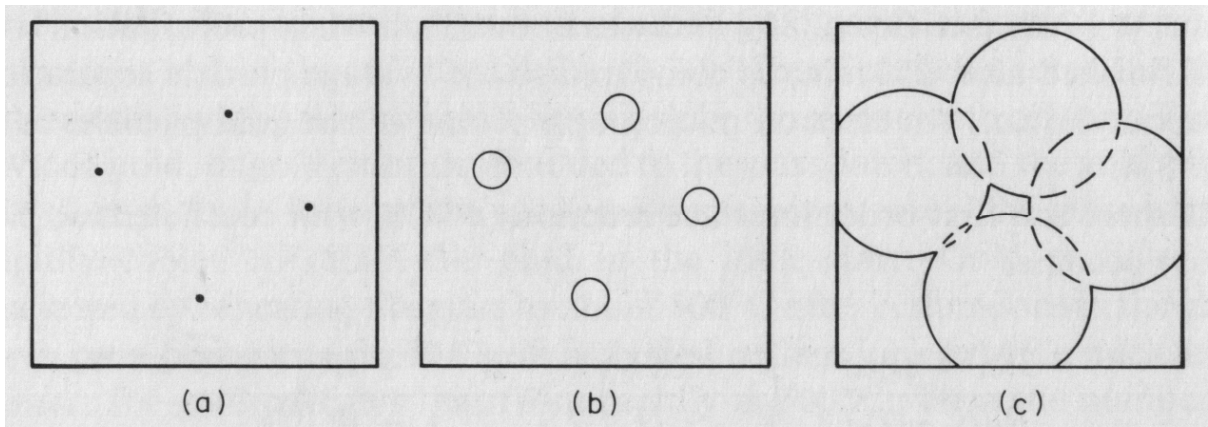


圖2-13、成核成長示意圖 [37]。

β 相體積的改變量必定是發生於未相變體積 ($V - V_\beta$) 內，由於成核位置是任意分佈，所以實際的體積改變量 $dV_{\beta e}$ 是位於未相變區內延伸體積的改變量，如 (2-15) 式所示：

$$dV_{\beta e} \frac{V - V_\beta}{V} = dV_\beta \quad (2-15)$$

左右兩式積分

$$\int \frac{dV_{\beta e}}{V} = \int \frac{dV_\beta}{V - V_\beta} \quad (2-16)$$

$$\frac{V_{\beta e}}{V} = -\ln(V - V_\beta) + C \quad (2-17)$$

當 $V_{\beta e} = 0$ 時， $V_\beta = 0$ ，則 $C = \ln V$ 。代入 (2-17) 式：

$$\frac{V_{\beta e}}{V} = -\ln\left(1 - \frac{V_\beta}{V}\right) \quad (2-18)$$

將 (2-13) 式代入 (2-18) 式：

$$\frac{V_{\beta e}}{V} = x = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} \dot{N} \dot{G}^3 t^4\right) \quad (2-19)$$

當成核速率不隨時間改變，成長為球形時，結晶分率就如公式(2-19)。當成核速率隨時間改變，結晶分率的公式就如(2-20)。

$$x = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2-20)$$

(2-20)式就是JMAK方程式。 k 為反應速率常數，與成核成長速率有關； n 為 Avrami 指數，與成長維度有關。其中 k 可寫成

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (2-21)$$

其中 k_0 為JMAK參數， k_B 為Boltzmann常數， ΔH 為成核與成長的活化能。成核與成長速率均與溫度有關，其關係有如(2-22)與(2-23)式所示

$$\dot{N} = N_0 \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad (2-22)$$

$$\dot{G} = G_0 \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (2-23)$$

N_0 與 G_0 為成核與成長的參數， E_n 與 E_g 分別為成核及成長的活化能。則

$$\Delta H = E_n + 3E_g \quad (2-24)$$

一般而言，我們會將成核與成長的活化能寫成

$$\Delta H = E_n + (n-1)E_g \quad (2-25)$$

表2-3所列為Avrami指數與成長幾何形狀的關係。

表2-3、Avrami指數與成長幾何形狀的關係。

第二相形成機制	幾何形狀	成核速率	Avrami指數 (n)
界面反應控制 (Interface control)	Plate	Rapid ; depletion	1
	Cylinder	Rapid ; depletion	2
	Sphere	Rapid ; depletion	3
	Sphere	Constant	4
擴散控制 (Diffusion control)	Plate	Rapid 、 depletion	1/2
	Cylinder	Rapid ; depletion	1
	Sphere	Rapid ; depletion	3/2
	Sphere	Constant	5/2

在Ge₂Sb₂Te₅結晶相成長的Avrami指數部份，大多是以光學或穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 作即時量測，電性的量測則極少人應用。光學又分為光反射與橢圓儀 (Ellipsometry)。V. Weidenhof等人利用反射率變化正比於結晶分率來計算Avrami指數[40]，利用(2-26)式求得結晶分率，將結晶分率對時間的曲線化為ln[-ln(1-x)]對ln(t)的圖，圖中曲線的斜率就是Avrami指數，Y軸截距就是ln(k)。將試片在不同溫度退火，再利用(2-21)式計算ΔH。

$$x = \frac{R(t) - R_a}{R_c - R_a} \quad (2-26)$$

(2-25) 式中R(t)為隨時間變化的反射率，R_a為非晶相反射率，R_c為結晶相反射率，x為結晶分率。V. Weidenhof等人在計算Avrami指數時，發現其曲線有兩段變化，如圖2-14所示。

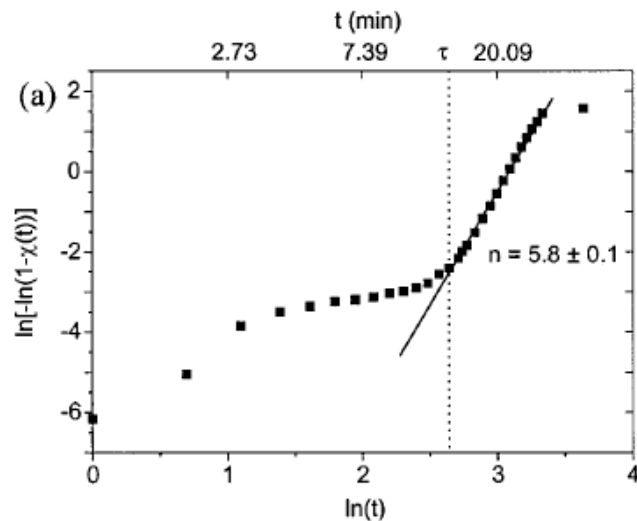


圖2-14、V. Weidenhof等人求得之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln(t)$ 曲線[40]。

他們將初段非線性區域定義為孕核期（Incubation Period），此段的斜率對Y軸的截距並不固定，代表著 k 值不固定，因此成核速率也不固定。為了能求得 ΔH ，他們挑選了成核速率穩定的階段，即孕核期以後的階段，將 $t = 0$ 重新定義在孕核結束時間，則Avrami指數又改變如圖2-15所示：

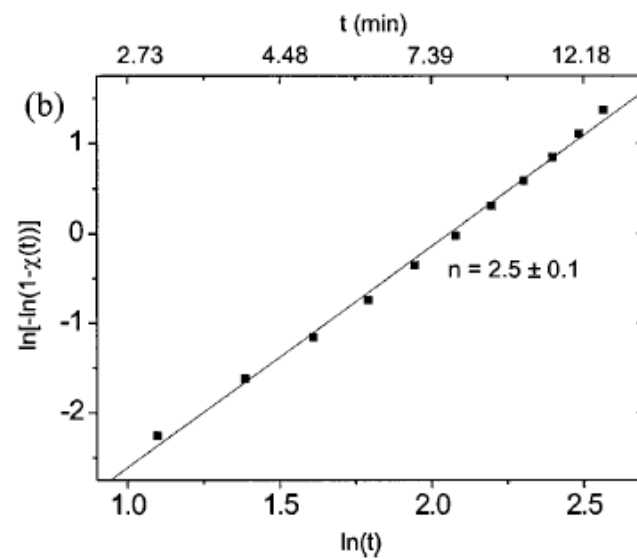


圖2-15、V. Weidenhof等人重新定義 $t = 0$ 後，計算出的Avrami指數[40]。

H. Seo等人則利用即時橢圓儀量測計算Avrami指數與 ΔH [41]。他們從Avrami指數的計算發現 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 有兩段成長階段，第一段為球形的成核，第二段為平板狀的成長。他們也利用TEM觀察試片的橫切面也證實了此推論，如過程如圖2-16 (a) - (c) 所示。

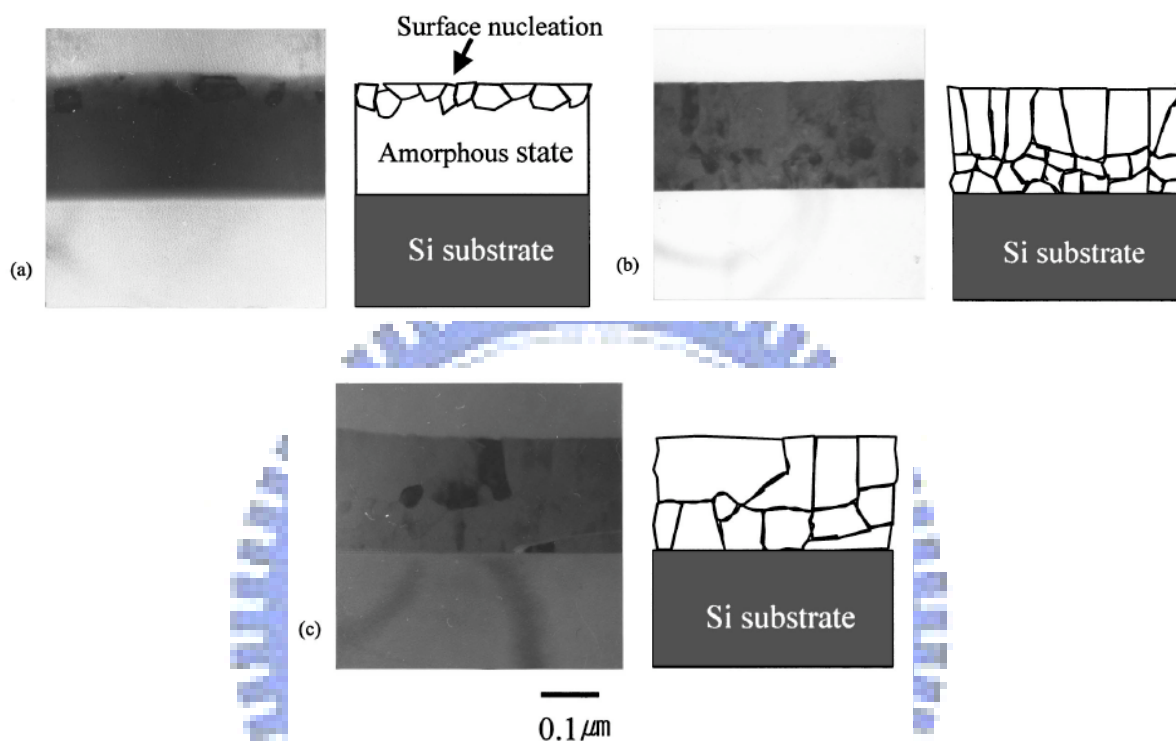


圖2-16、H. Seo等人以橫截面TEM觀察 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 之相變化過程，發生順序為(a)至(c)[31]。

G. Ruitenber等人則以即時TEM觀測結晶狀況[42]。他們以成核在影像中的面積比例作為結晶分率，觀察到一個接近球形的成長。比較Avrami指數對溫度的狀況，發現H. Seo等人的結果為指數隨溫度上升而升高，G. Ruitenber等人的結果指數變動較大，而V. Weidenhof等人則接近一定值，可見隨著參數的不同，結果差異也很大。表2-4列出主要的研究。

表2-4、Avrami指數與 ΔH 值的比較。

實驗方法	膜厚 (nm)	基材	Avrami 指數 (n)		ΔH (eV)	
			Step 1	Step 2	Step 1	Step 2
Reflectance Ratio [40]	85	glass	2.5	-	2.0 ± 0.2	-
<i>In-situ</i> TEM [42]	25	Si ₃ N ₄	3.4	-	7.8 ± 2.0	-
<i>In-situ</i> Ellipsometry [41]	100	Si	4.4	1.1	2.26	1.98

N. Ohshima也利用光穿透率的方式研究不同覆蓋層對Ge-Sb-Te成核行為的影響 [43]，其結果列於表2-5。

表2-5、不同介電層對結晶動力學的影響[43]。

介電層材料	單面玻璃	雙面SiO ₂	雙面Si ₃ N ₄	雙面Ta ₂ O ₅	雙面ZnS	雙面ZnS-SiO ₂
E_a (eV)	2.2	3.0	2.5	2.4	2.9	2.6
n	1.5	1.0	1.8	1.5	3.0	3.2

他歸類出三類：第一類為 ZnS與 ZnS-SiO₂，此類與Ge-Sb-Te薄膜有較佳的化學表面能，因此成核較容易，Avrami指數也較大。第二類為Si₃N₄與Ta₂O₅，此類指數較小，可能為成核後緩慢成長的現象。第三類為 SiO₂，此類為一維的成長。

2-8、Percolation理論

先前利用光學性質作結晶分率的方式都是假設結晶分率與反射率、穿透率等成正比，不過電性則不能利用此特性。在結晶初期，一些孤立的小結晶相出現在非晶相母體中，此時導電度並不會降低太多，直到結晶愈來愈多，多到在電極兩端之間連結成一條導通的晶相通路時，此刻的導電度會瞬間升高，之後再慢慢到達完全結晶的導電度。此

種關係稱為「滲透」(Percolation)。如圖2-17為模擬Percolation的結晶情形，白點為結晶，黑色區域為非晶相。在 τ 為1單位時間時，少量成核任意分佈； $\tau = 70$ 單位時間，結晶相慢慢增多，但電阻此時並沒有明顯變化； $\tau = 100$ 單位時間，高導電率的通道在上下電極間形成，電阻瞬間下降； $\tau = 200$ 單位時間，結晶增多，電阻緩慢下降。

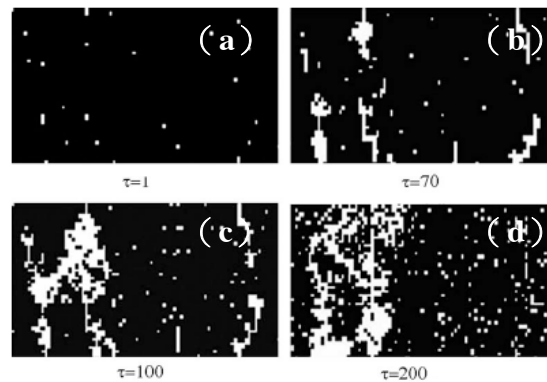


圖2-17、Percolation結晶形成步驟[38]。

圖2-18顯示了 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 導電率與結晶分率的關係圖[13]。可看到在約10%的結晶產生後，導電度快速上升，只要17%的結晶分率就可有兩個數量級 (Order) 的導電度增加。

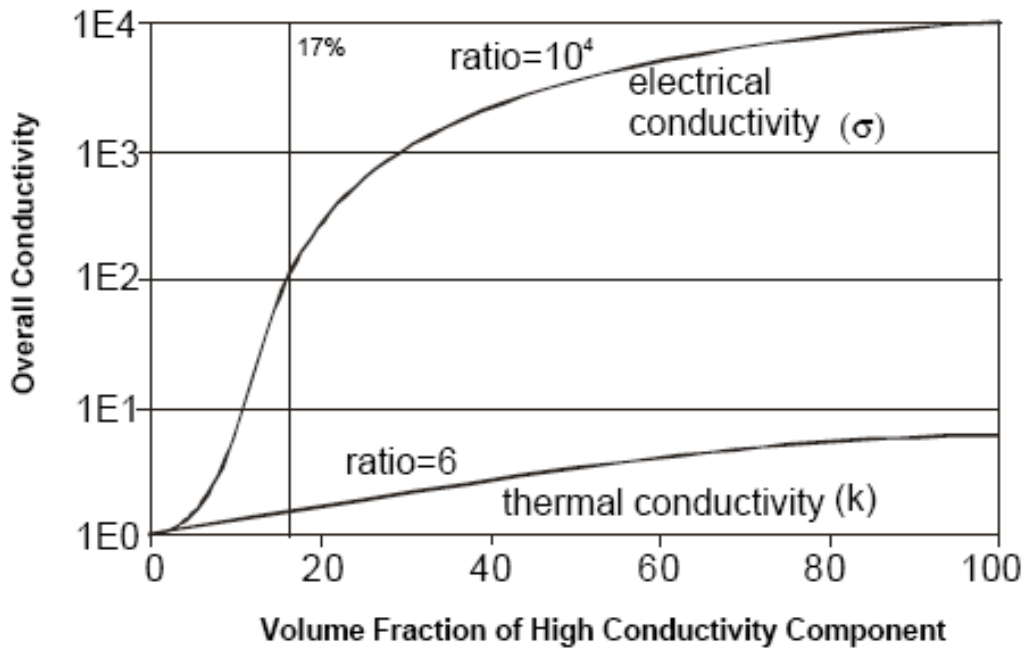


圖2-18、導電度與結晶分率的關係[13]。

最基本的Percolation理論為Effective Media理論。其假設為高導電相任意均勻分佈在低導電度相裡（或低導電相任意均勻分佈在高導電度相），其模型如圖2-19（a）所示。

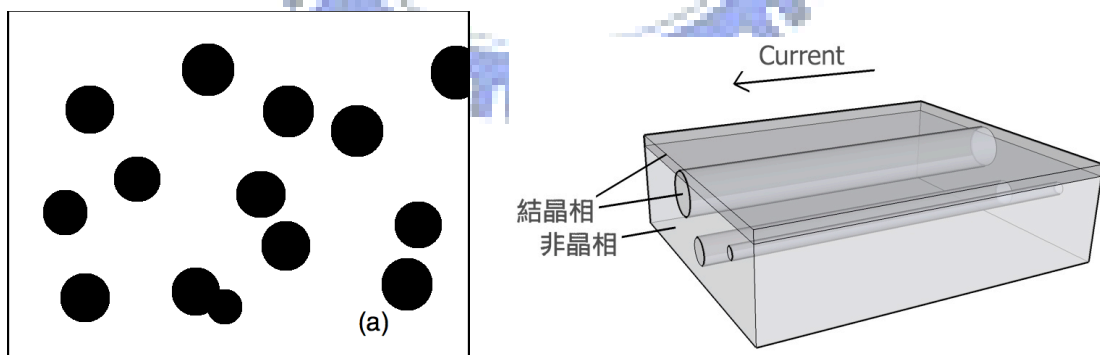


圖2-19、（a）Effective Media理論模型；（b）Wiener Upper Bound 模型[44]。

其導電度的公式可表為

$$(1-x)\frac{\sigma_l - \sigma}{\sigma_l + 2\sigma} + x\frac{\sigma_h - \sigma}{\sigma_h + 2\sigma} = 0 \quad (2-26)$$

(2-26) 式中 σ 為整體的導電度， σ_l 為低導電相的導電度， σ_h 為高導電相的導電度， x 為高導電相的體積分率。

當第二相分佈不再是均勻分佈時，模型轉變遵守混和規則 (Mixing Rules)。視第二相排列方式與電流方向之間夾的角度有不同的導電度模式，通式為

$$\sigma^n = x\sigma_h^n + (1-x)\sigma_l^n \quad (2-27)$$

當 $n = -1$ 時，電流方向與排列方向垂直；當 $n = 1$ ，電流方向與排列方向平行，如圖 2-19 (b)；當 $-1 < n < 1$ ，則是混和的情況。

以電性計算結晶分率的文獻並不多。C. Rivera-Rodríguez 等人利用 Effective Media 之模型換算了摻雜氧的 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 的結晶分率[45]，在 4.6 at. % 時， $n = 1.196 \pm 0.06$ ；12.2 at. % 時，Avrami 指數呈現三段不同的數值：初段 $n = 1.24 \pm 0.12$ ，中段 $n = 0.51 \pm 0.05$ ，末段 $n = 1.74 \pm 0.31$ ；18.2 at. % 時，初段 $n = 0.87 \pm 0.07$ ，末段 $n = 0.39 \pm 0.09$ ，並以擴散控制解釋其值。D.H. Kim 等人利用光學反射率和電性同時量測，假設反射率與結晶分率成線性正比，證實以 Wiener Upper Bound 模型換算出的結晶分率最接近光學量測的結果，亦即圖 2-19 (b) 模型，但他們卻沒計算結晶分率與 Avrami 指數[46]。

2-9、Ge₂Sb₂Te₅的摻雜

摻雜能有效改善材料的性質，諸如增加結晶溫度、提昇覆寫次數，或加快結晶速率。利用氣體反應式濺鍍，如氮（N）、氧（O）已經有許多人作過研究[16,19,26-28,45,47-51]。以氮做摻雜，會促使結晶溫度、活化能上升，並增加覆寫的次數。R. Kojima等人提出氮摻雜在少量時會以原子形式存在於格的空孔中；當氮含量增加，則會形成氮化物在晶界析出並抑制了再結晶的進行[16]。C. Rivera-Rodríguez等人對氧摻雜的Ge₁Sb₂Te₄做出了類似的結論，少量的氧會以原子形式存在於晶格空孔中；稍多量的氧會反應部份的Ge形成非晶態的氧化銻，退火後出現Ge₁Sb₂Te₄與Sb₂Te₃兩結晶相；當氧量大時，只剩下Sb₂Te₃相[45]。

其他種元素的摻雜也廣泛應用在Ge₂Sb₂Te₅上面 [20,50,52-54]。大部分的目的都是為了提高結晶溫度，除了鉍（Bi）與錫（Sn）以外，而 E_a 的增減除了摻雜的影響外，還會因介電層的不同而有改變。表2-6顯示了摻雜不同種元素間的差異。

表2-6、摻雜對結晶溫度與活化能的影響。

摻雜元素	參考文獻	量測方法	ΔT_c (°C)	ΔE_a (eV)
4 at. % Si	[51]	DSC	10	0.55
Fe	[21]	穿透率變化	50	-0.99
Zn	[21]	穿透率變化	109	2.95
Bi	[21]	穿透率變化	-2	-1.51
11.8 at. % N	[27]	DSC	77	1.66
12.8 at. % O	[29]	DSC	40	0.56
6.92 at. % Sn	[54]	DSC	-6.1	-

$$(\Delta T_c = T_{c-doped} - T_{c-pure}, \Delta E_a = E_{a-doped} - E_{a-pure})$$

提昇覆寫次數上，鉬 (Mo) [55]、氮[16]、鐵與鋅 [21]均有增進的效果，而讀取的靈敏度上，鉬[55]、氮[16,27,52]與氧[52]均對 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 有幫助。鉬、氮與氧有增進的效果是因為摻雜能幫助晶粒細化。鉬摻雜會析出在晶界，小於1%貼靶面積比的量能幫助晶粒細化，防止相分離，進而提昇光碟的覆寫次數與讀取的靈敏度。氮與氧也是類似的結果，在適當的量下，產生氮化物與氧化物析出在晶界，幫助了晶粒細化。此外氮還能幫助 GeInSbTe 結晶速率加快[56]。氮摻雜在 GeInSbTe 中，析出的氮化物能成為新的成核位置，當許多細小的成核產生，記錄點的結晶便能更快速地完成，可增進傳輸速率。

2-10、研究動機

PRAM具備之諸多優點使其深具下一世代的記憶體的潛力。瞭解相變化材料的性質則是發展時必須的知識。利用電性量測 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 等相變化薄膜，由於電阻率變化對結晶溫度有極明顯的變化，所以非常適合作為基礎性質的量測。前人大多利用光學或TEM等作即時相變化量測，利用電性量測結晶分率則比較少。本論文研究係沿續之前敝實驗室對光記錄媒體之研究，以電性量測進行 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 成核成長的機制研究，以對此一材料做為PRAM記錄層之應用有所了解。

本實驗室先前亦利用了鈦 (Ti)、釩 (V)、鎢 (W)、鎳 (Ni)、鉬等金屬來作 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 光碟覆寫能力的影響，發現鉬貼靶面積佔靶材面積在1%以下效果最好。氮摻雜在 GeInSbTe 光碟材料裡亦能降低活化能，加快結晶速率。利用以上摻雜實驗的最佳參數，應用在 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 電性之改良上，觀察其效果並討論之，以對摻雜之 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 在PRAM之應用亦能有所了解。

第三章

實驗方法及步驟

3-1、實驗方法及步驟

實驗方法及步驟如圖3-1所示。

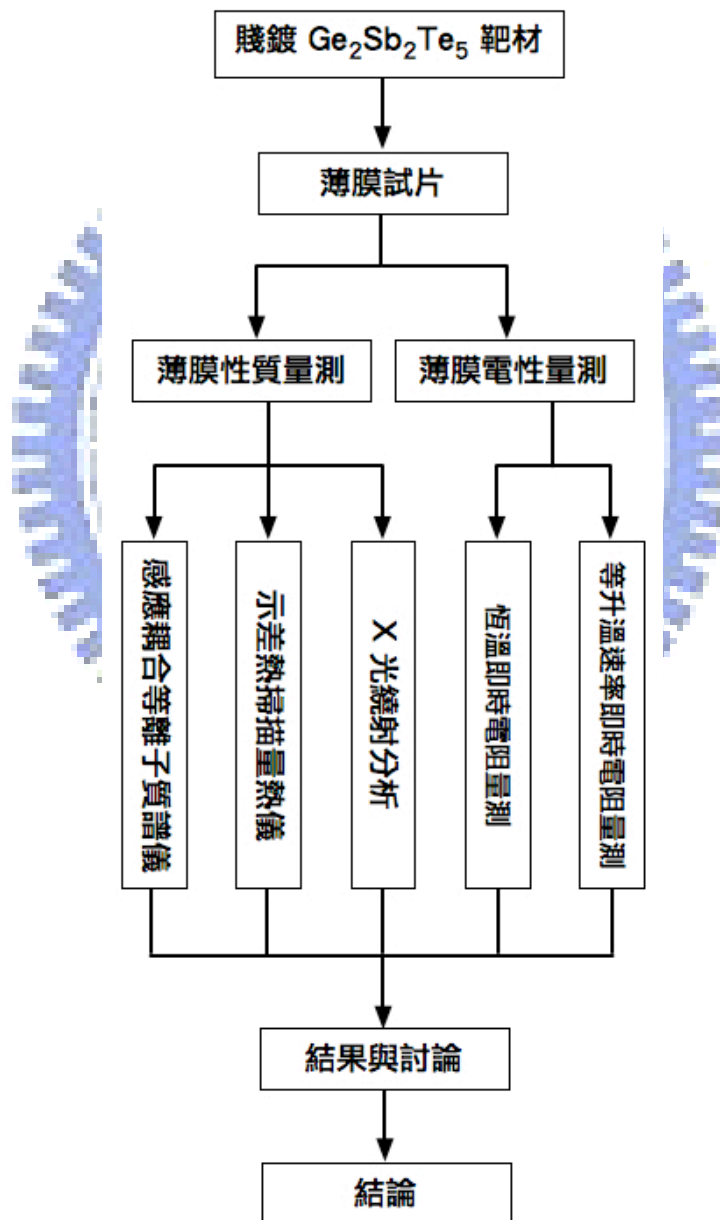


圖3-1、實驗流程。

3-2、試片製備

(100)、*n*-type矽晶圓先以溼氧化法 (Wet Oxidation) 長成一層約500 nm的氧化層以防止造成後續實驗誤差的漏電流產生，完成氧化的矽晶圓裁切成 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 的小片做為 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜試片濺鍍之基板。試片製備於一自組的濺鍍系統進行，背景壓力小於 $1 \times 10^{-6} \text{ torr}$ ，工作壓力為3 mtorr。濺鍍使用射頻磁控濺鍍 (RF Magnetron Sputtering)，功率為40 W。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜厚控制在20、50、100與150 nm，以進行活化能量測及JMAK量測實驗。

3-3、摻雜

本實驗共進行鉬與氮元素之摻雜。鉬之摻雜以貼靶法 (Target Attachment Method) 進行，摻雜量以貼在GeSbTe靶上的鉬片總面積決定之，鉬片面積約為GeSbTe濺鍍面積的1%，濺鍍功率為60 W。氮之摻雜是以控制 N_2/Ar 流量來調整，本實驗 N_2/Ar 比例為3%，濺鍍功率為40 W。

3-4、即時電性量測

薄膜鍍製完成之後，即置入自組的即時電性量測系統做升溫或恆溫實驗。系統組成如圖3-2所示。



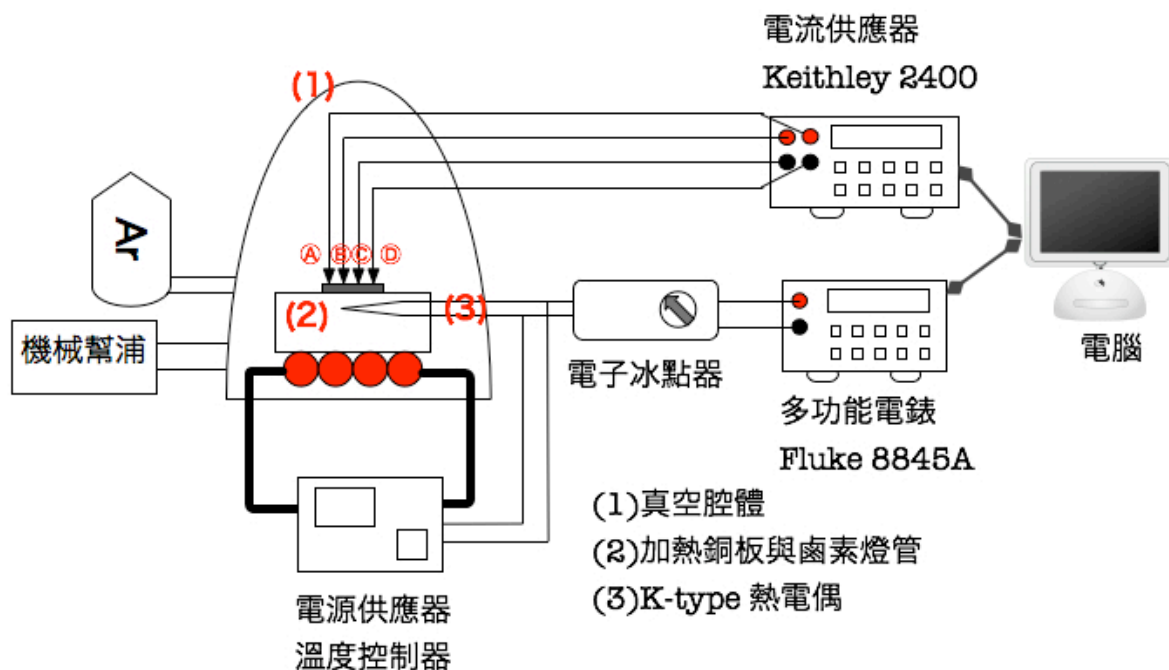


圖3-2、即時電性量測系統。

電性量測於真空環境中進行。使用機械幫浦將真空腔體(1)抽至約40 mtorr，再通氬氣 (Ar) 至10 torr，再抽氣。如此步驟反覆五次，以確保腔體內的氧氣存量低到不足以氧化試片。

試片放置真空腔體中的銅製加熱平台(2)上，下方以溫控器控制鹵素燈管加熱之，使用的溫度控制器為TAIE PFY900。K-type的熱電偶(3)置於試片下方的銅板的鑽孔內，並聯出兩組導線，其中一對導線至溫控器，另一對連接至電子冰點器 (Electrical Ice Point)。串接電子冰點器是為了補償K-type導線與銅導線之間的電位差。補償後的熱電動勢輸入至多功能電表Fluke 8845A並由電腦讀取轉換成所對應的溫度，以記錄溫度對時間的變化。

片電阻的量測由並排且等距的四根探針所量測。最外側的Ⓐ與Ⓓ探針由Keithley 2400電源供應器供應固定的電流，Ⓑ與Ⓒ探針量測此兩點間的電位差。利用電

阻率與電流、電位差的關係式

$$\rho = \frac{vd\pi}{I \ln 2} \quad (3-1)$$

計算出電阻率並記錄電阻率對時間的關係[57]。(3-1)中 ρ 為電阻率， v 為電位差， I 為電流， d 為膜厚， π 為圓周率。

3-5、活化能量測

將五組同一膜厚的試片以五個不同的等升溫速率加熱，記錄時間對溫度、時間對電阻率的關係，並將此兩組記錄轉換成溫度對電阻率的關係。取得 ρ - T 曲線後，利用微分的方式求得 $\frac{d\rho}{dT}$ - T 曲線，得到電阻變化率最大的溫度，也就是Kissinger方程式中反應速率最大的溫度，此溫度定義為結晶溫度 T_c ，再利用Kissinger方程式（見(2-11)式）求得活化能 E_a 。

本實驗取四個不同的膜厚：20、50、100與150 nm；每個膜厚取五個不同的固定升溫速率，從中求出四個不同膜厚的活化能。

本實驗另外以DSC（PerkinElmer Diamond）配合Kissinger方程式量測GeSbTe粉末的活化能。將濺鍍在玻璃表面的GeSbTe薄膜刮下，秤約5 mg重之粉末裝入鋁製托盤內，以6、12、18、30與45°C/min等五個升溫速率來求五個 T_c ，再以Kissinger方程式算出 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 粉末試樣的活化能以做為對照。

3-6、結晶分率實驗

結晶分率的計算是將試片以恆溫退火，記錄電阻率隨時間的變化，再將之轉換

為結晶分率。挑選恆溫溫度，我們是以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 時的結晶溫度往下降低 10 度，作為我們恆溫退火的溫度。試片以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升溫到 160°C 持溫 6 小時，記錄電阻率對時間的變化。利用Percolation公式（見（2-25）及（2-26）式）將電阻率轉換為結晶分率，再代入JMAK方程式（見（2-18）式）計算Avrami指數。

3-7、結構、平均粒徑分析

以 150 nm 厚的試片退火，再以X光繞射（XRD，M18XHF，Material Analysis and Characterization SRA）分析試片結構，X光光源為 $\text{Cu-K}\alpha$ ，掃描速率為 $2^{\circ}/\text{min}$ ，掃描角度範圍為 20 至 80° 。試片是以清洗過的玻璃為基材。無摻雜的GeSbTe在室溫、 200 與 425°C 三個溫度退火半小時，以判定其結構變化。

晶粒大小的判定，為了作比較，我們固定試片退火的時間為 6 小時。由於摻雜後的結晶溫度 T_c 會改變，我們一樣選擇在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫下的結晶溫度 T_c 減去 10 度作為我們的退火溫度。摻雜鉬、氮與無摻雜的試片是以長有氧化層的碲單晶為基材，分別在 240 、 230 及 160°C 退火。由於（200）峰值最高最明顯，我們選擇它來判斷晶格常數與晶粒大小。我們紀錄（200）的角度及半高寬，從中推算平均晶徑及晶格常數的變化。

第四章

實驗結果與討論

4-1、電性量測系統之組裝

電性量測系統係組裝在一個圓筒形的真空腔體內，上視圖如圖4-1所示。

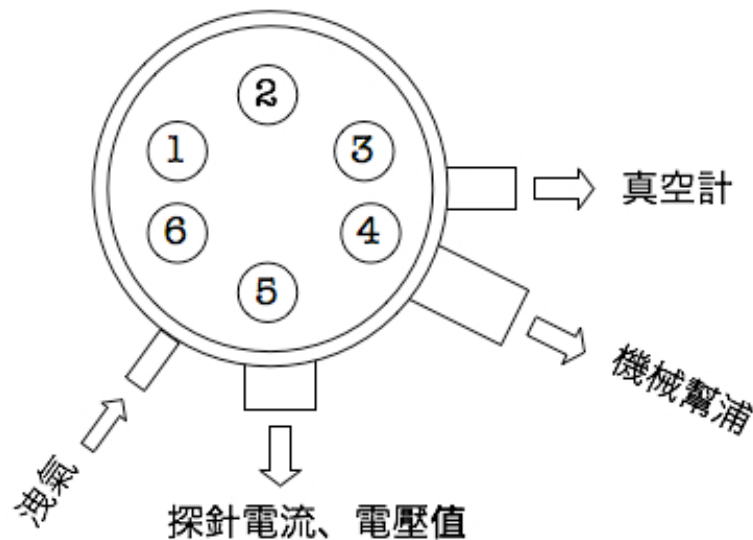


圖4-1、加熱真空腔體上視圖。

真空腔體的上方以一玻璃鐘罩（Glass Bell Jar）罩住，以方便實驗觀察，其只有置入試片時才取下；腔體側面有四個KF法蘭，一個連接洩氣閥，第二個連接探針的電氣端子（Electrical Feedthrough），第三個連接機械幫浦，第四個連接真空計。腔體底部有六個直通開孔。開口1為熱電偶端子（Thermocouple Feedthrough）。我們將2、4與5開口封閉，以螺旋鐵條架高，2、5位置加裝加熱器，4位置加裝探針座平台，為了使探針平台平穩，我們另外加裝一條螺旋鐵條在鋁塊上，將鋁塊至於腔體底部，支撐探針平台的另一端。開口3與6為加熱器電流來源的電氣端子，因為是在真空狀態中通電，在我們的工作壓力下，極容易形成真空放電，每放電往往對周遭的儀器形成重大傷害，一個

解決問題的方法為降低輸入的電壓，但此一方法會使得加熱功率不足，升溫速率降低；另一個解決方法是將增加電流輸入與電流輸出的隔離位置，此方法有效地減少電場的複雜度，也能較有效地避免了真空放電的產生。

探針的組裝首先要先挑選較鈍的針頭，因為太尖的針頭下針時容易戳破薄膜表面。探針與探針之間以兩層矽單晶片與一層玻璃隔離。以玻璃隔離的目的是為了徹底阻絕探針之間的導通。由於矽單晶與玻璃的厚度固定，因此每支針之間以此方法隔離，可達到針距固定的要求，探針組裝架構如圖4-2所示。

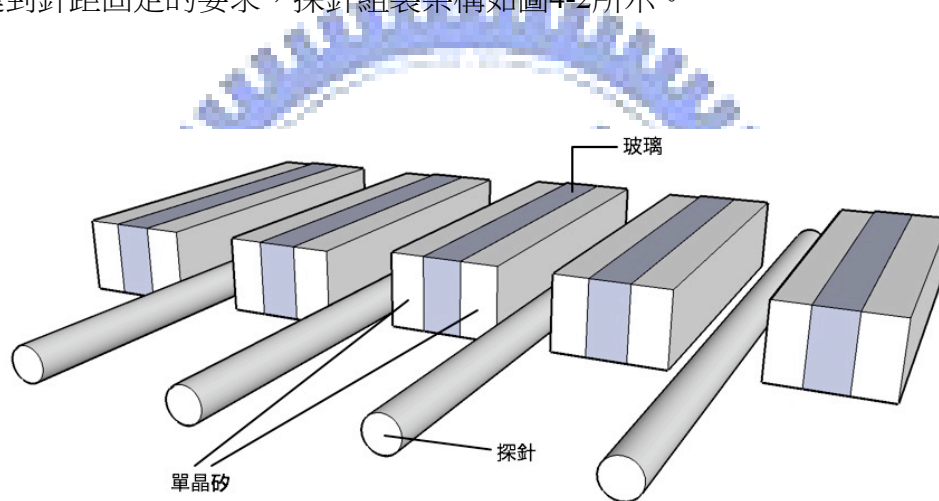


圖4-2、探針組裝示意圖。

將矽與玻璃塊裁成約2 mm×7 mm的長方形，之間以AB膠黏住，以砂紙磨平，將探針夾入單晶矽-玻璃-單晶矽之中，上下再夾以大塊玻璃，之間的縫隙用耐熱矽膠填充，以此組裝，探針便能固定不動。做好的針具夾在我們自製的探針座上，探針尾端以銲錫焊接導線。探針完成照片如圖4-3所示。

電性量測方面，由於量測電阻值差異太大，如果直接以「 Ω 」檔位量測，會超過機台能量測的極限，因此我們必須以定電流記錄電壓的方式，手動計算電阻值，才可完

整的記錄整段電性。選擇的電流不可太大，也不可太小。大的電流適用於低電阻狀態，卻難以量測高電阻狀態；小電流則相反。我們試出的供給電流大小在0.1至0.5 mA之間最適當。

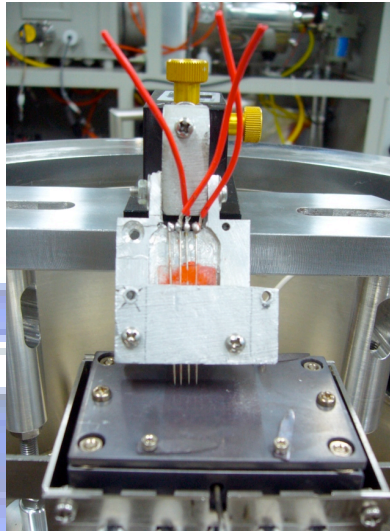


圖4-3、探針組示意圖。

我們以Labview 7 Express寫出了一套自動量測的程式。其程式的架構如圖4-4所示。將所需的參數及資料擷取的時間輸入迴圈，使之與儀器溝通。與儀器溝通的語法視每台機器的不同而有不同的寫法，溝通的介面是透過GPIB。當儀器量測到數值後，我們以程式計算合併成我們想要的電阻對時間、溫度對時間、電阻對溫度等數據組合擷取儲存於電腦中。

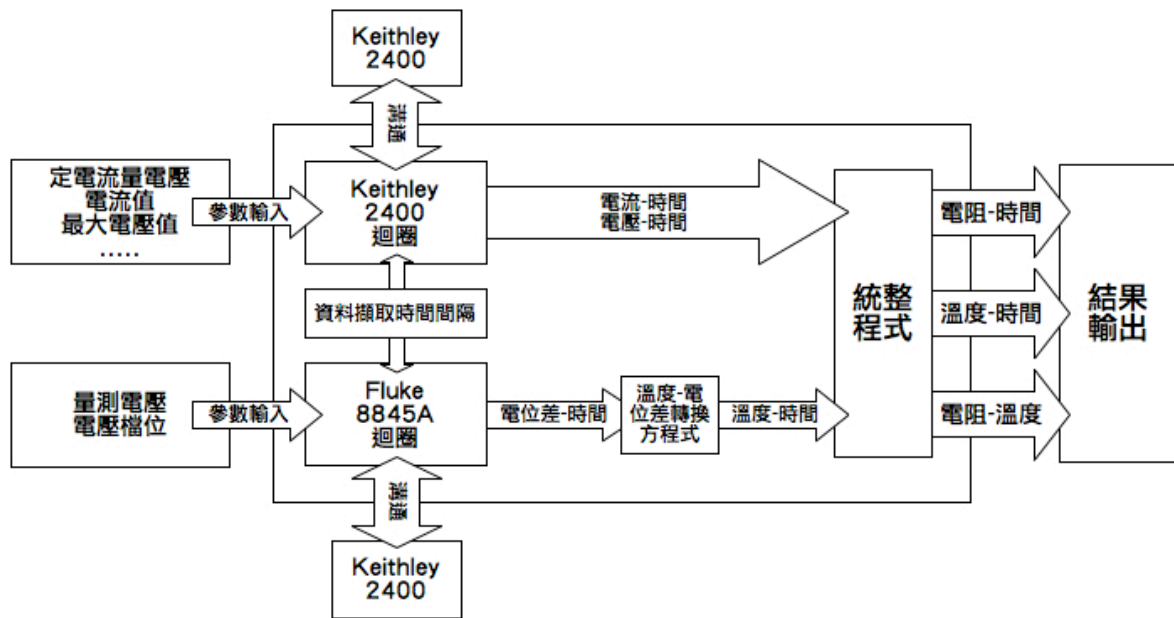


圖4-4、自動量測程式架構示意圖。

在溫度的量測上，我們必須把經過補償後的電位差轉換為溫度，由於電位差跟溫度並不是一個線性的關係，所以我們必須參照標準表格將電位差轉換為溫度。Omega 公司把此表格轉換為一如 (4-1) 式所示之近似公式：

$$T = a_0 + a_1x + \dots + a_nx^n \quad (4-1)$$

其中x為經電子冰點器補償後的電位差，T為溫度（°C）， a_0 、 a_1 ... a_n 分別列於表4-1。

表4-1、K-type熱電偶電位-溫度轉換方程式參數[58]。

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
0.226584602	24152.10900	67233.4248	2210340.682	-860963914.9
a_5	a_6	a_7	a_8	
4.83506×10^{10}	-1.18452×10^{12}	1.38690×10^{13}	-6.33708×10^{13}	

為了能獲得準確的溫度控制，加熱器具採用放熱與散熱速度均快的鹵素燈管，電源輸出控制元件選擇相位控制的電熱調整器（Phase Angle Silicon Controlled Rectifier，SCR），其輸出控制的方式是切割交流電正弦波的相位角，此種方式能有效延長燈管壽命。溫度控制器PFY-900能準確至小數點以下，我們將記錄下的溫度計算出升溫速率，其值與我們設定的升溫速率誤差非常小，能精準控制所設定的溫度。

4-2、成份分析

送ICP-Mass分析的是濺鍍在玻璃表面的GeSbTe試片，我們總共鍍了三次，包含靶材的正反面，總共四個試片。量出的Ge:Sb:Te比例列在表4-2。由表可看出Te的量比預期的少，所以實驗結果可能會與文獻有差距。而每次鍍膜產生的成份都不太相同，無論正反面都有此現象，可能此靶材有稍微不均勻。但在電性量測上面，其效果與文獻上提出的相差不大。

表4-2、ICP-Mass成份分析結果。

	Ge	Sb	Te
1 (at.%)	24.30	14.84	60.86
2 (at.%)	27.40	35.72	36.88
3 (at.%)	28.85	32.91	38.24
4 (at.%)	26.34	33.78	39.88
平均 (at.%)	26.91	28.78	44.31
比例	3.04	3.25	5

4-3、GeSbTe薄膜之分析

4-3-1、電性與結構分析

圖4-5所示為膜厚150 nm的GeSbTe在1°C/min的電阻率對溫度曲線。電阻率在非晶態大約為 $10^3 \Omega\text{-cm}$ 以上，中間相約為 $10^{-2} \Omega\text{-cm}$ ，高溫相約 $10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 。在150°C 左右有一段三個數量級的電阻率變化，在320°C左右又有第二段不到一個數量級的變化。我們利用XRD來驗證在不同溫度階段的GeSbTe相結構。試片在室溫、200和 425°C退火30分鐘之後以PCPD 2003資料庫對照Hexagonal繞射峰，以I. Friedrich等人的繞射圖形對照FCC相繞射峰[15]。XRD圖及PCPD 2003資料庫Hexagonal相的數據繪出如圖4-6所示。另自XRD數據計算出FCC相的晶格常數為 $a = 6.018 \text{ \AA}$ ，Hexagonal相的晶格常數為 $a = 4.290 \text{ \AA}$ ， $c = 17.349 \text{ \AA}$ ；PCPD 2003中Hexagonal的晶格常數 $a = 4.200 \text{ \AA}$ ， $c = 16.960 \text{ \AA}$ ；I. Friedrich等人計算的FCC相 $a = 6.007 \pm 0.008 \text{ \AA}$ ，Hexagonal中 $a = 4.22 \pm 0.008 \text{ \AA}$ 、 $c = 17.18 \pm 0.04 \text{ \AA}$ 。比較後，繞射峰角度與晶格常數均與文獻相差不大，故知在150°C的電阻變化是從非晶相轉變至FCC相，而320°C是從FCC相轉換至Hexagonal相，與I. Friedrich等人的報導相符。

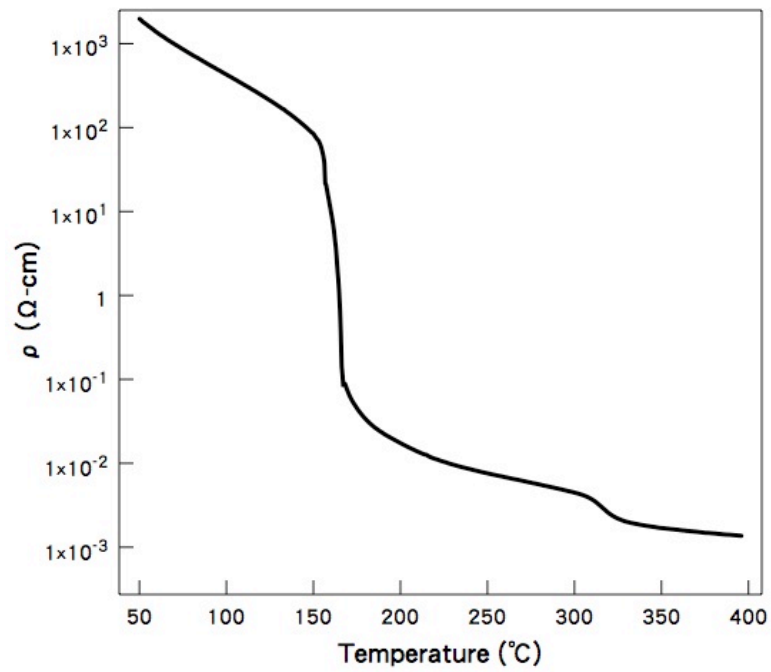


圖4-5、150 nm厚的GeSbTe在1°C/min的電阻率對溫度曲線。

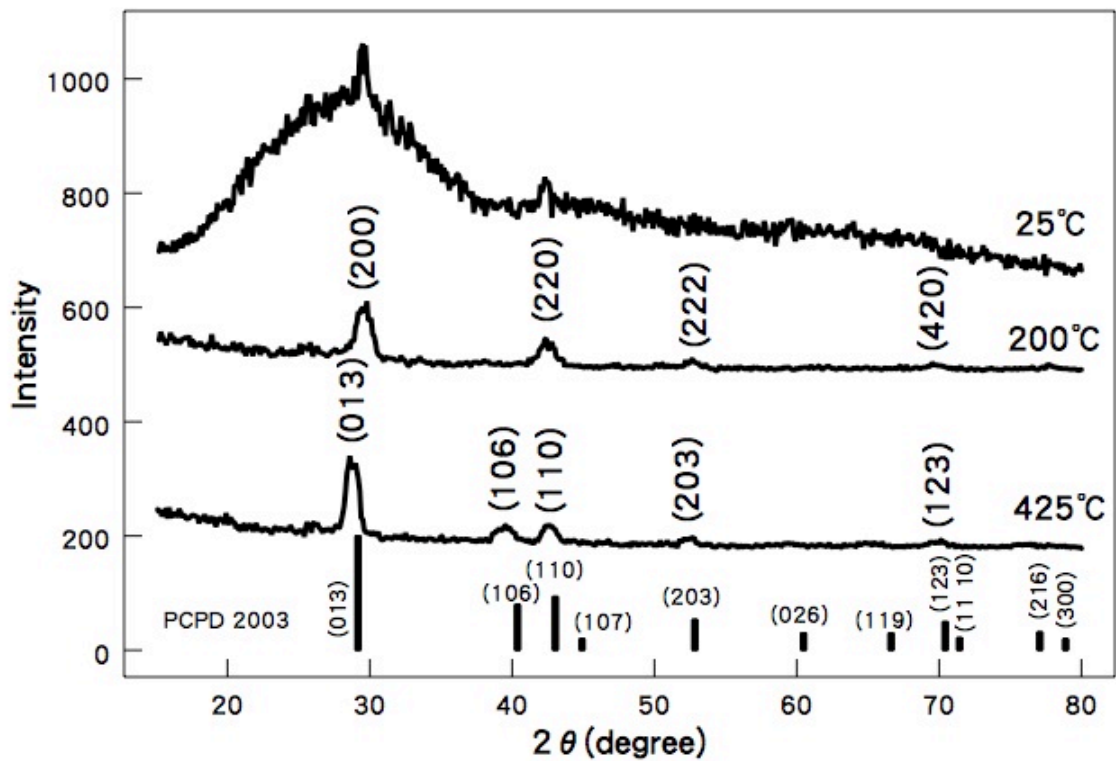


圖4-6、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 在不同溫度退火後的XRD圖。

4-3-2、相變化活化能 (E_a) 計算

在不同升溫速率下，四種不同的膜厚，20、50、100和150 nm的GeSbTe薄膜之電阻率對溫度曲線如圖4-7 (a) 至 (d) 所示。我們假設相變化速率最快之處為電阻率降低最多之處，將電阻率對溫度微分後取得一個斜率最大的點，此點所對應的溫度定義為 T_c 。利用Kissinger方程式，做 $\ln\left(\frac{\Phi}{T_c^2}\right)$ 對 $\frac{1}{T}$ 圖 (即Kissinger Plot) 以計算活化能。另外，

我們也利用DSC求得GeSbTe粉末試樣的結晶溫度，計算出活化能以與電性量測的結果比較。圖4-8為GeSbTe粉末試樣在不同升溫速率之DSC圖譜；圖4-9為歸納電性與DSC量測數據所得之Kissinger Plot。表4-3列出量測與計算所得之結晶溫度與活化能。

圖4-7為GeSbTe薄膜在不同升溫速率下之電阻率對溫度變化曲線。圖中展示了20 nm (a) 和 50 nm (b) 厚度的薄膜。每個圖都包含五條不同升溫速率的曲線：0.5°C/min (實線), 1°C/min (虛線), 2°C/min (點線), 3°C/min (長短虛線), 和 5°C/min (粗實線)。Y軸是電阻率 ρ ($\Omega\text{-cm}$) 對數刻度，從 1×10^{-3} 到 1×10^3 。X軸是溫度 (°C) 從 50 到 400。所有曲線都顯示在約 150-200°C 處有一個明顯的電阻率下降，這對應於相變過程。

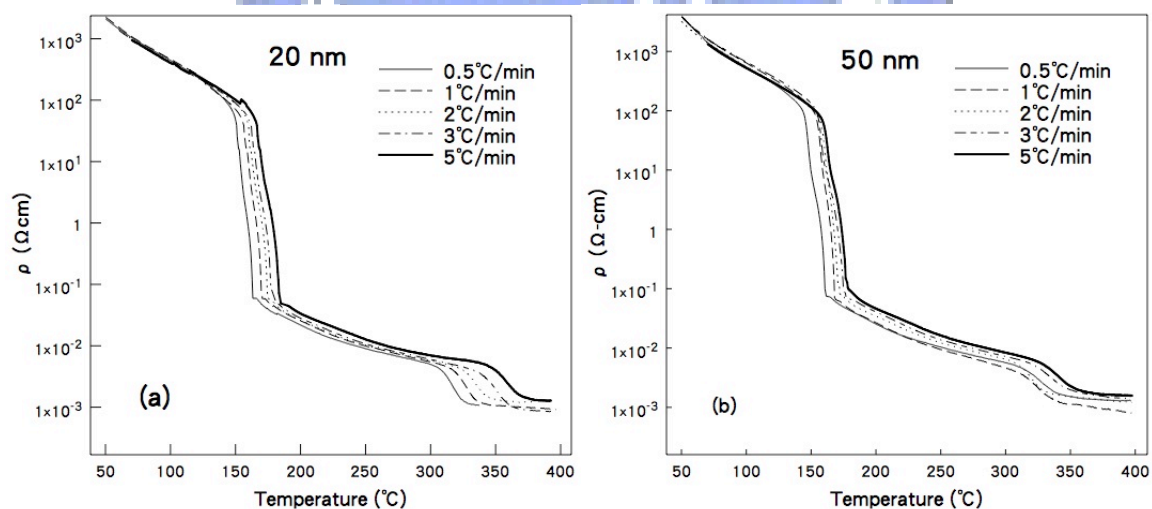


圖4-7、在不同升溫速率下，(a) 20 nm (b) 50 nm (c) 100 nm (d) 150 nm厚的GeSbTe薄膜的電阻率對溫度變化。(下頁續)

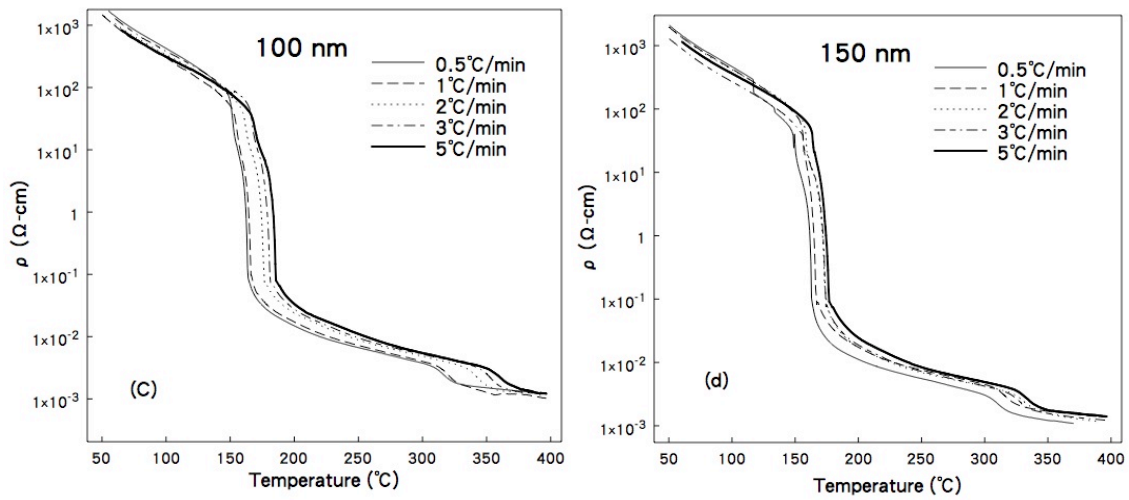


圖4-7、在不同升溫速率下，(a) 20 nm (b) 50 nm (c) 100 nm (d) 150 nm厚的GeSbTe薄膜的電阻率對溫度變化。(續上頁)

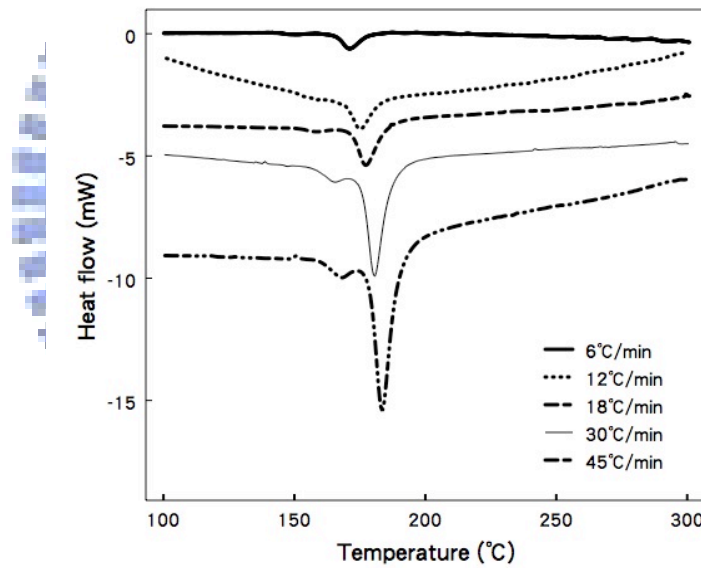


圖4-8、GeSbTe粉末試樣在不同升溫速率之DSC圖譜。

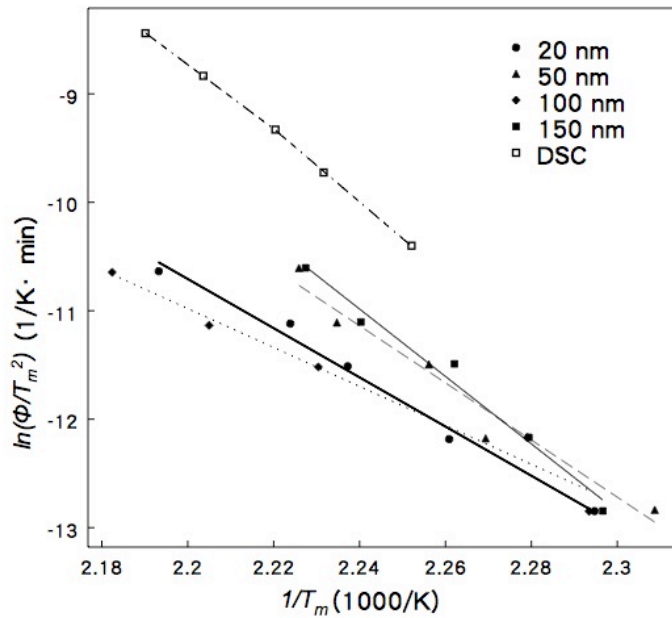


圖4-9、電性與DSC量測GeSbTe試樣所得之Kissinger Plot。

表4-3、不同膜厚之GeSbTe的結晶溫度和活化能。

量測方法	厚度 (nm)	T_c ($^{\circ}\text{C}$, at $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	E_a (eV)
電性量測	20	182.94	1.95
	50	176.26	2.27
	100	185.21	1.48
	150	175.94	2.68
DSC量測	粉末試樣	171.03 ($6^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	2.73

由表4-3可看出，如果擱置100 nm厚試片的數據，結晶溫度隨膜厚之增加而降低，而 E_a 則是隨膜厚之增加而升高，膜厚變化與結晶溫度及活化能似有一定的變化關係。根據先前的文獻，非晶相轉變為FCC相的 E_a 大約在2.0~2.5 eV之間， T_c 則在150至160 $^{\circ}\text{C}$ 之間[12,15,27,29,30-32]。除了膜厚為100 nm的之外，其餘膜厚的 E_a 值與表2-2比較都相當接近，故我們利用電性量測的 E_a 還算準確。各個膜厚的 T_c 值與DSC量測的 E_a 比文獻中提出的都稍高，猜測可能與成份偏離有些關係。由於成份分析的Te量較少，所以玻璃轉換

溫度 (Glass Transition Temperature, T_g) 會有所改變。Ge、Sb與Te的 T_g 分別為525、147與 -69°C [59]，如果Te的含量減少， T_g 則會上升，而 T_c 也會上升，因此 E_a 也些微偏高。

比較我們的電性量測與DSC分析，發現膜厚最厚150 nm的 E_a 值與DSC的值最為接近，有可能是膜厚厚的成核成長行為與粉末狀DSC的行為接近。20與50 nm厚的試片其 E_a 值與文獻上的頗為接近，其值與150 nm比較，發現厚度愈薄， E_a 愈小。X. Wei等人的研究 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 在膜厚為5、10、15與20 nm，發現活化能隨膜厚的降低而增加[60]。其解釋為膜厚的降低增加了非晶相與結晶相、非晶相與介電層、結晶相與介電層三者介面能綜合效果對自由能的影響，使相變化更困難。但我們的結果與 X. Wei相反。當膜厚薄到某個程度，晶粒的成長會被侷限無法往垂直試片方向成長，只能往平行表面的方向延伸，此時上述的三個表面能對總自由能的影響便顯得重要，但是我們的試片可能還沒有薄到如此的程度，以至於表面能的影響顯得不那麼重要。我們計算出的 E_a 包含成核與成長，其解釋需要以JMAK實驗演算成長的模式，才能決定其詳細的情況。但100 nm膜厚的 E_a 值又異常的偏低，其原因可能為實驗量測誤差。

4-3-3、Avrami指數

我們利用Percolation模型計算結晶分率，主要探討的模型有三個：（1）Effective Media模型（即（2-25）式）；（2）（2-26）式中 $n = -1$ ，或稱為Wiener Lower Bound模型；（3）（2-26）式中 $n = 1$ ，或稱為Wiener Upper Bound模型。我們以100 nm厚之GeSbTe薄膜以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升溫到 160°C ，在 160°C 下退火6小時。我們定義 $t = 0$ 的時刻為升溫階段結束，恆溫階段開始的時間點，將計算出的導電率對時間與結晶分率對時間的結果畫在圖4-10（a）-（b）。

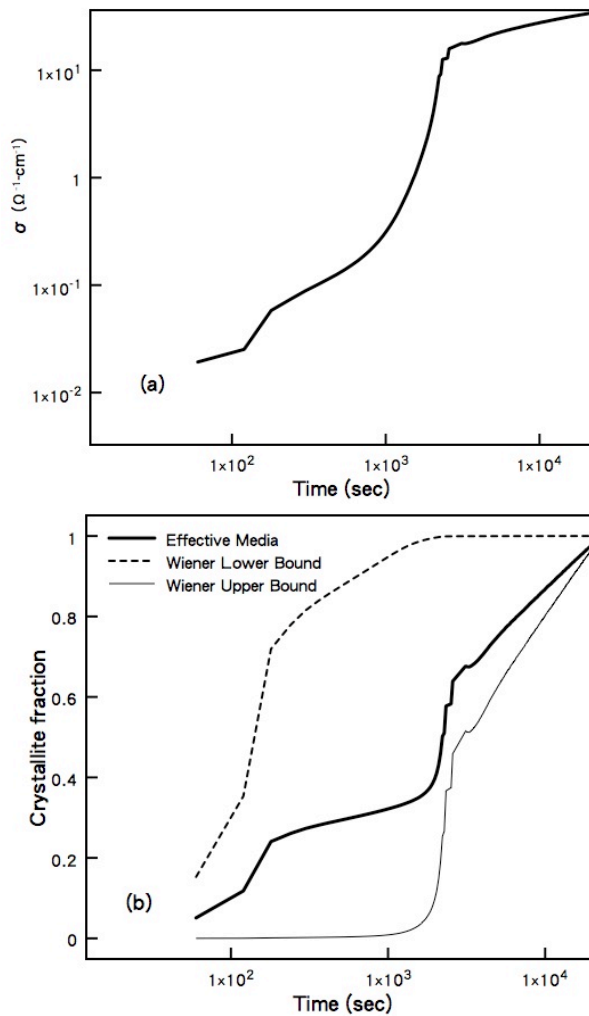


圖4-10、100 nm厚之GeSbTe薄膜在160°C下退火的 (a) 導電率 (b) 結晶分率對時間的圖。

從導電率對時間曲線可看出在前 10^2 秒電阻沒有明顯的變化，其可視為結晶相孕育核階段 (Incubation Period)，之後導電率快速升高，在超過 10^3 秒之後電阻率接近一固定值。而結晶分率依照不同的模型計算出來的結果也大不相同。

將結晶分率對時間的曲線帶入 (2-18) 式中，畫出 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln(t)$ 圖 (見圖 4-11 (a) - (c))，再自其斜率計算Avrami指數。

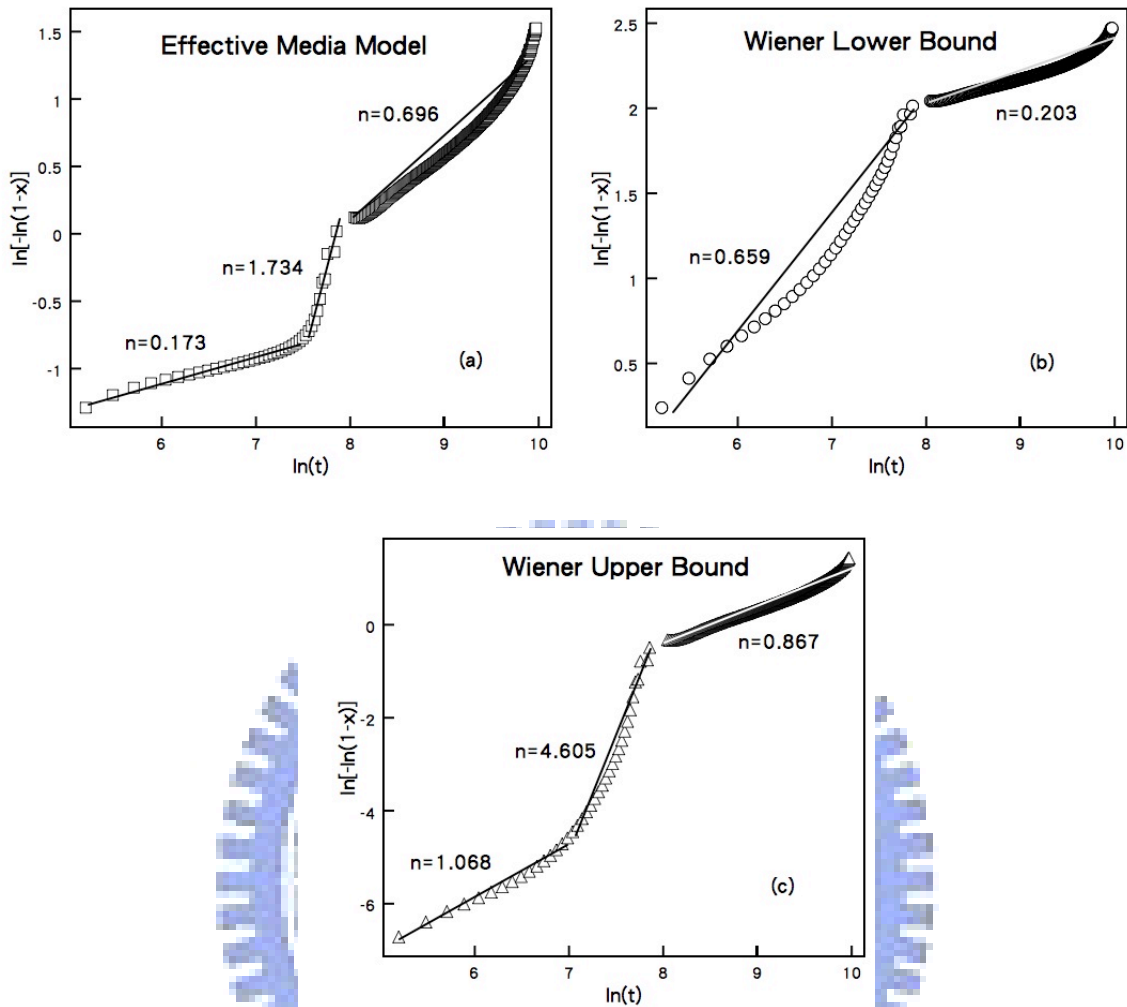


圖4-11、100 nm厚GeSbTe試片的 (a) Effective Media模型；(b) Wiener Lower Bo模型及 (c) Wiener Upper Bound模型的 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln(t)$ 圖。

從中看出Effective Media模型與Wiener Upper Bound模型有三段變化，而Wiener Lower Bound模型只有兩段。Effective Media模型與Wiener Upper Bound模型中的第一段有可能為孕核階段，之後的成長維度慢慢增加，直到某一個程度之後成長受限，維度又減小。Wiener Lower Bound模型也是有成長維度漸減的現象。

由於GeSbTe的結晶沒有相分離，原子不需長距離的移動，故為介面反應控制。根據表2-3判斷成長形狀，Effective Media模型的成長形狀第一、三段都遠低於盤狀

，第二段則較接近圓柱狀；Wiener Lower Bound模型則是兩段變化都遠低於盤狀；Wiener Upper Bound模型則是以一個盤狀的成長開始，第二段轉變為一球形成長，第三段再變為接近盤狀的成長。比較表2-4的文獻整理與我們使用的模型，發現Wiener Upper Bound模型計算的值最接近文獻的結果。其中H. Seo等人的膜厚、基材，與兩段的成長變化與我們Wiener Upper Bound模型的二、三段接近[42]。判定Wiener Upper Bound模型是比較適用的方法。

20 nm的GeSbTe我們依然在160°C下退火6小時。使用上述的三個模型來探討膜厚改變是否對成長機制有無影響。圖4-12 (a) - (b) 顯示了導電率對時間及結晶分率對時間的圖。

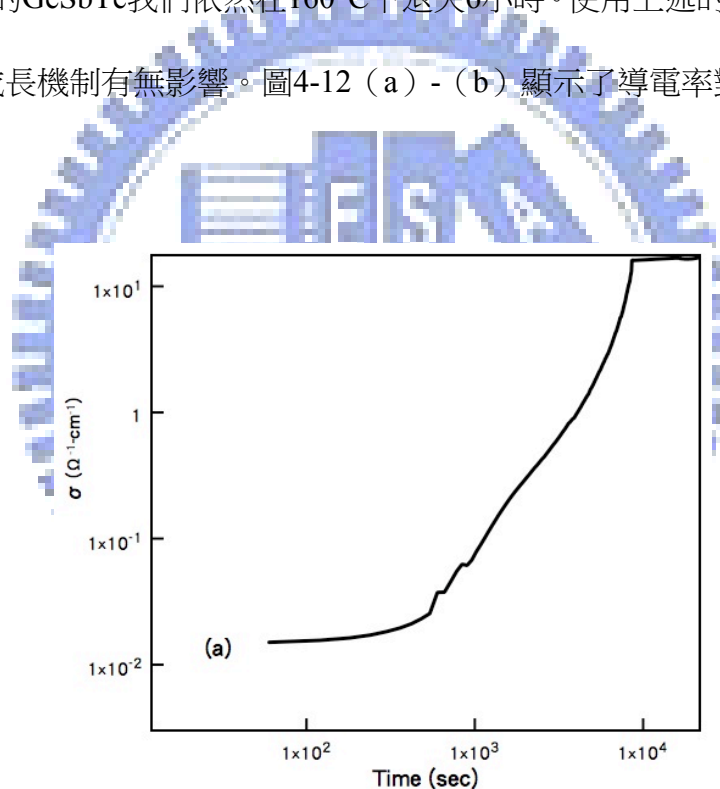


圖4-12、20 nm厚之GeSbTe薄膜在160°C下退火6小時的 (a) 導電率 (b) 結晶分率對時間的圖。(下頁續)

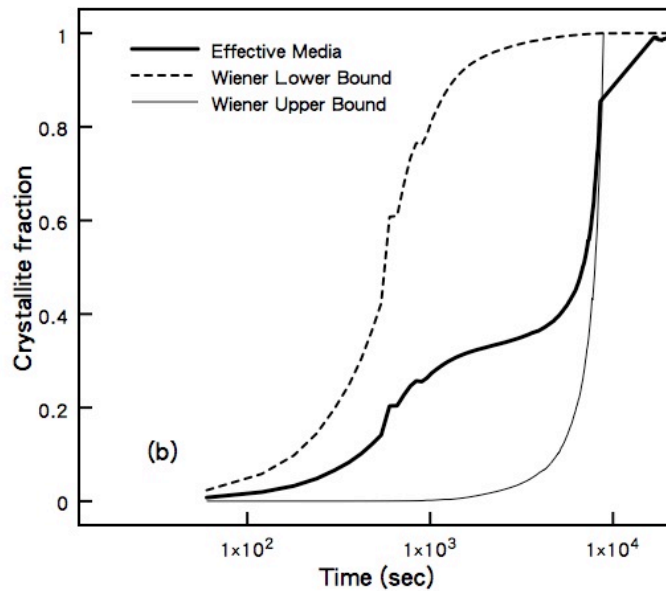


圖4-12、20 nm厚之GeSbTe薄膜在160°C下退火6小時的 (a) 導電率 (b) 結晶分率對時間的圖。(續上頁)

20 nm厚GeSbTe大約在 10^3 sec之前導電率維持不變，之後快速上升，在 10^4 sec之後導電率接近一飽和值。畫出 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln(t)$ 圖後，從斜率計算出Avrami指數，其結果如圖4-13 (a) - (c) 所示。

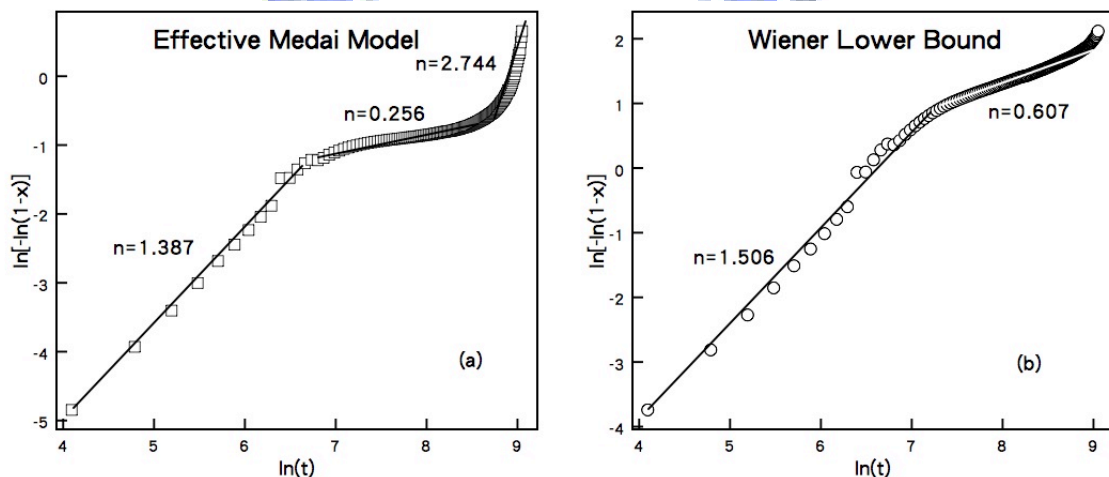


圖4-13、20 nm厚GeSbTe試片的 (a) Effective Media模型；(b) Wiener Lower Bound模型與 (c) Wiener Upper Bound模型的 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln(t)$ 圖。(下頁續)

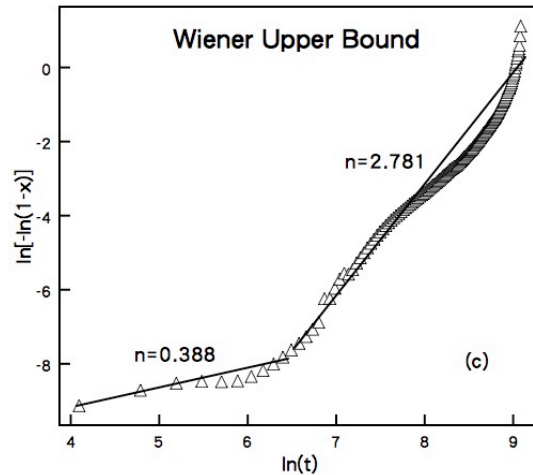


圖4-13、20 nm厚GeSbTe試片的 (a) Effective Media模型；(b) Wiener Lower Bound模型與 (c) Wiener Upper Bound模型的 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln(t)$ 圖。(續上頁)

比較三者模型，Effective Media模型有三段成長，Wiener Lower Bound模型及 Wiener Upper Bound模型則只有兩段成長。比起100 nm膜厚試片，20 nm厚試片的 Wiener Upper Bound模型少了第三段的盤狀成長。比較20 nm三者模型，發現Effective Media模型與Wiener Upper Bound模型兩者的成長極為類似，初期都是接近盤狀成長，末期都是介於圓柱與圓球狀之間，只是Effective Media模型的初期成長有兩段，且時間較長，而Wiener Upper Bound模型的初期極為短暫。Wiener Lower Bound模型則展現出了兩段盤狀的成長。

G. Ruitenber等人以25 nm厚 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜厚用即時TEM觀測，其Avrami指數為3.4，與我們的Effective Media模型和Wiener Upper Bound模型的末段成長較為類似，只是我們的末段的值分別為2.744與2.781，比 G. Ruitenber等人的值偏低，有可能是我們的膜厚又更薄，成長維度又再下降，或 G. Ruitenber等人以 Si_3N_4 為覆蓋層，影響了結晶行為，或者即時TEM觀察到的只是面的現象，並不是三維的行為，所以結果稍有出入。

H. Seo等人以TEM證實結晶最初是在不與矽接觸的表面產生[32]，TEM照片如圖2-16 (a) 至 (c)，我們引用此結果，試著繪出以Wiener Upper Bound計算出的100 nm試片的成長模式，如圖4-14 (a) → (d)。最初成核在試片表面，接著產生球狀的結晶。當結晶長大並互相接觸後，水平方向的成長受限，只能往垂直試片表面的方向進行，顯現出接近盤狀的成長，直到結晶相延伸至基材處。

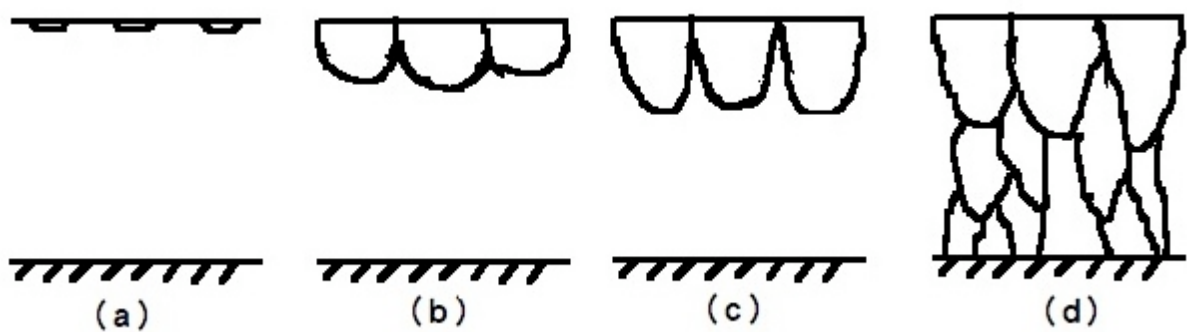


圖4-14、100 nm厚GeSbTe成長模式，順序為 (a) → (d)。

20 nm厚GeSbTe的成長行為有可能為Effective Media模型或是Wiener Upper Bound模型，或者兩者的混和，由於其Avrami指數比起100 nm來得低一些，有可能是因為膜厚變薄，垂直試片表面的成長方向被壓抑，使得平面狀的成長較為凸顯。試繪出20 nm厚GeSbTe成長的模式，如圖4-15 (a) → (c)。表面首先成核，再出現介於圓柱與球形之間的晶粒。

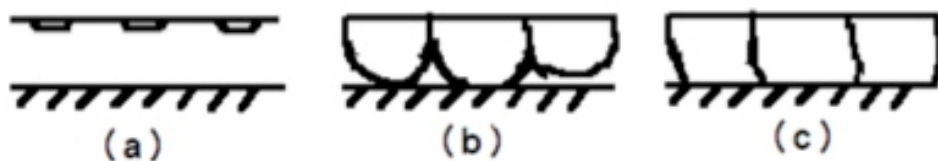


圖4-15、20 nm厚GeSbTe成長模式，順序為 (a) → (c)。

假設成核是在薄膜與空氣接觸的表面，則成核的數目與成核速率與膜厚的關係不大，因此不同膜厚下結晶的活化能與成核所需的活化能關係不明顯；當開始成長後，20 nm膜厚的試片在晶粒互相接觸並抑制水平成長時就已經接近完全結晶，而100 nm膜厚的試片則因為水平成長的抑制使得成長維度受限於縱向成長，因此愈厚的試片在成長末段受旁邊晶粒的限制就愈多，成長活化能就愈高，因此結晶活化能會提高。

4-4、摻雜之GeSbTe薄膜之分析

4-4-1、電性分析

鉬與氮摻雜的GeSbTe試片厚度為150 nm，比較同為1°C/min升溫速率下純GeSbTe、鉬摻雜與氮摻雜的電阻率對溫度曲線如圖4-16，鉬摻雜與氮摻雜在不同升溫速率下的電阻率對溫度曲線分別如圖4-17 (a) - (b) 所示。可以發現，鉬或氮摻雜均提高了結晶溫度。而鉬摻雜試片的非晶相電阻率約降低了一個數量級；相反地，氮摻雜反而提高一個數量級。我們推測鉬為金屬，其摻雜可能提供了更多的自由電子，故使非晶相之電阻率降低；氮摻雜則產生更多的捕捉中心 (Trap Centers) [48]，故使非晶相的電阻率升高。氮會使之與鍺 (Ge) 鍵結而產生更多無鍵結的碲 (Te)，無鍵結的碲會轉變為三鍵與單鍵的缺陷中心對 (反應如 (2-1) 所示， $C_2^0 \Leftrightarrow C_3^+ + C_1^-$)，此缺陷中心會捕捉載子而使導電率降低。在結晶狀態裡，鉬與氮摻雜的試片電阻率均比純GeSbTe試片大，這有可能是晶粒細化後的現象。由於晶界的增多，使電子散射的程度加大，電阻率也因此上升；此外，氮摻雜後有可能產生氮化物，此析出物加深了電子流動的困難度，也是使電阻率上升的一個原因。

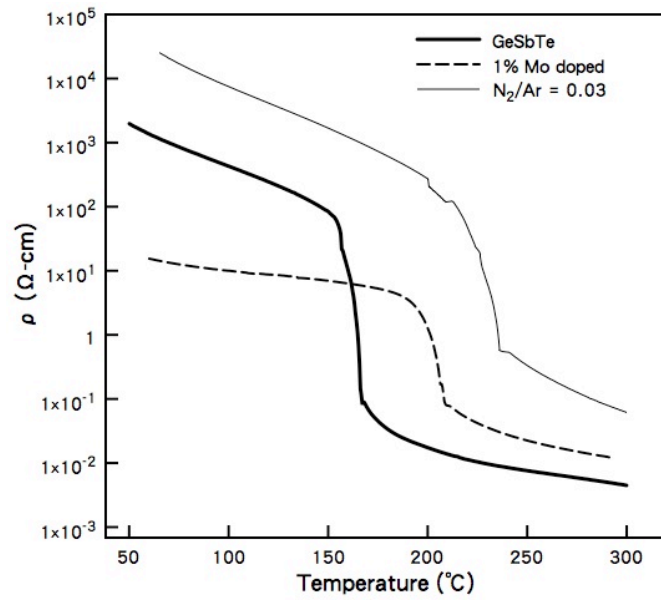


圖4-16、150 nm下純GeSbTe、鉬摻雜，與氮摻雜的1°C/min電阻率對溫度曲線。

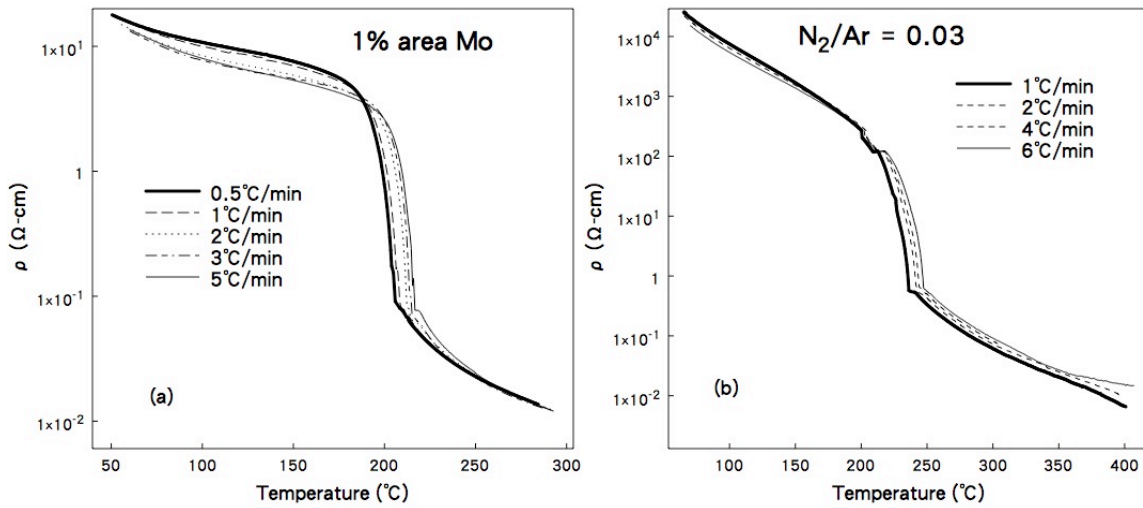


圖4-17、(a) 鉬與 (b) 氮摻雜的GeSbTe電阻率對溫度曲線。

表4-4列出150 nm膜厚，以1°C/min升溫速度電性量測所得之GeSbTe及摻雜鉬或氮試片的結晶溫度與活化能。由表4-4可知，無論是鉬或是氮摻雜，GeSbTe的結晶溫度與活化能均有明顯提昇，此顯示摻雜有穩定非晶相的作用。氮摻雜對試片的 T_c 與 E_a 提昇

分別為70°C與1.02 eV。M.R. Kim的12 at. %氮摻雜的 T_c 與 E_a 以DSC測量，其提昇量分別為82°C與1.2 eV[27]。Y. Ling 等人的10 at. %氮摻雜以DSC測量 E_a ，其提昇量為0.95 eV[51]。我們以電性量測所計算出的 T_c 與 E_a 增加值與文獻的結果相差不大，可見得我們的電性量測系統可靠度頗高。

表4-4、GeSbTe及摻雜鉛或氮試片的結晶溫度與活化能。

試片種類	T_c (°C)	E_a (eV)
GeSbTe	165.71	2.68
鉛摻雜GeSbTe	207.98	4.53
氮摻雜GeSbTe	235.67	3.70

以N₂/Ar比為0.03作摻雜，在GeSbTe裡 E_a 上升，但T.T. Yeh等人以此含量的氮作摻雜， E_a 卻是下降[56]，此種原因可能與材料的成長性質有關。以SbTe為基底的材料是成長型（Growth-dominated）的材料，此種材料成核所需時間遠大於成長所需時間，當氮化物析出後，便能成為異質成核的位置，幫助成核使結晶更容易，因此 E_a 下降。GeSbTe材料為成核型（Nucleation-dominated）材料，原本就能快速地成核，氮化物的產生對加快成核速率影響不大，但GeSbTe成長時卻受到氮化物的阻礙，使結晶變得更困難，因此 E_a 變高。

4-4-2、XRD結構分析

我們將GeSbTe、摻雜鉬與氮等三個試片分別在170、190與230°C下退火6小時，然後進行XRD分析，以判斷晶格結構與平均晶粒尺寸，以證實摻雜能抑制結晶成長及穩定非晶相。因為FCC結構繞射圖譜中（200）繞射峰最為明顯，故摻雜後此峰依然清楚可見，故我們取之半高寬作為平均晶徑的計算峰；圖4-18為這三個試片的XRD圖譜。

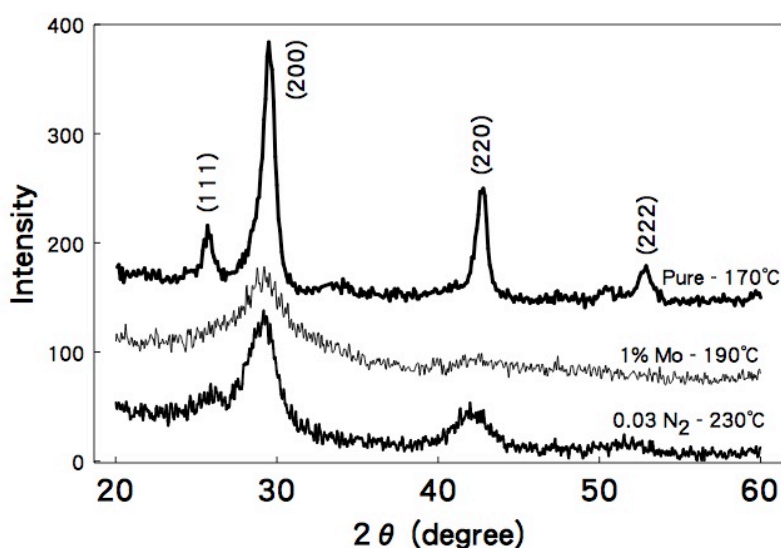


圖4-18、GeSbTe、摻雜鉬與氮等三個試片分別在170、190與230°C下退火的繞射圖譜。

對照I. Friedrich等人的FCC繞射峰證實無摻雜的GeSbTe試片退火候是FCC相。摻雜鉬的試片退火後只剩一個在30°左右的繞射峰，其角度與FCC的（200）峰有些許偏移（無摻雜試片：29.453°；鉬摻雜試片：29.177°），有可能為晶格膨脹後的FCC（200）繞射峰，或Hexagonal相的（013）繞射峰，由於缺乏其它的繞射峰，我們無法由繞射圖形確定結構。由以往的文獻指出，GeSbTe摻雜後會出現Hexagonal相，是由於摻雜物活性大，消耗掉鍺，使Sb₂Te₃相出現。如C. Rivera-Rodríguez將氧摻雜進Ge₁Sb₂Te₄中，消耗掉鍺而產生Hexagonal的Sb₂Te₃相[46]。而參照表4-5，鉬的電負度（Electronegativity）

與鍺、銻、碲相差不大，應該不太容易形成化合物，因此猜測摻雜鉬的試片依然是FCC相。氮摻雜後GeSbTe退火的結構，在30°左右的繞射峰與鉬摻雜後的角度有幾乎一樣的偏移（29.176°），但在42.02°的繞射峰並無法對應到Hexagonal的繞射角度，故其結構為FCC。

此外，比起摻雜氮的試片，摻雜鉬的試片繞射峰消失到只有一根，且半高寬更大，故鉬摻雜對結晶的抑制程度比氮還大。這現象有可能為鉬的原子比鍺、銻、碲都還要大，所以影響了鍺、銻、碲結晶時候的原子移動。原子半徑如表4-5所示。

表4-5、元素的原子半徑[61-62]。

原子	Ge	Sb	Te	Mo	N
半徑 (Å)	1.25	1.33	1.23	1.90	0.56
電負度	2.01	2.05	2.1	2.16	3.04

我們推測鉬摻雜後會在晶格中取代鍺、銻、碲，而在結晶過程中由於鉬原子最大，妨礙了鍺、銻、碲的移動，使結晶顯得困難。氮摻雜後也會與GeSbTe鍵結形成氮化物，但可能有一些氮以原子型態存在於晶格的空孔中，氮的原子較小，因此存在於晶格中的氮影響鍺、銻、碲的移動的能力就會比較弱。

我們以Scherrer公式推算出平均粒徑。Scherrer公式如下[63]：

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (4-1)$$

式中 D 為晶粒直徑、 λ 為波長、 B 為峰值的半高寬， θ 為繞射角角度。我們利用XRD數據計算晶格常數，並利用Scherrer公式計算薄膜試片中之平均晶粒尺寸，計算結果如表4-6所列。

表4-6、GeSbTe與摻雜鉬與氮試片的晶格常數和平均晶粒尺寸。
試片種類 晶格常數 (Å) 平均晶粒尺寸 (nm)

試片種類	晶格常數 (Å)	平均晶粒尺寸 (nm)
GeSbTe	6.060	9.462
鉬摻雜GeSbTe	6.209	3.067
氮摻雜GeSbTe	6.194	4.052

GeSbTe的平均晶粒尺寸約為10 nm，比較之前的JMAK實驗，20 nm膜厚約為其兩倍。當平均晶粒尺寸與膜厚相當，結晶位置可視為二維分佈，如圖2-19 (a)；當平均晶粒尺寸遠小於膜厚，結晶分佈有三維空間，類似2-19 (b)。今平均晶粒尺寸為膜厚的一半，結晶分佈是介於二維與三維之間，所以Percolation模型有可能介於Effective Media模型與Wiener Upper Bound之間。

比較氮摻雜與鉬摻雜的平均晶粒尺寸，可證實鉬摻雜對晶粒細化的效果最佳。這也可以從張志清的TEM照片中證實[55]，由於鉬原子析出有固溶強化的作用，使晶粒細化，幫助了信號雜訊的降低與覆寫次數的提昇。

將鉬摻雜應用在相變化記憶體上，有幾個優點：

- (1) 晶粒細化效果比氮摻雜好，有效降低擦去時的殘留結晶，能提昇覆寫能力；
- (2) 相變化溫度提昇，有助於資料的保存；

(3) 雖然非晶相與晶相間的電阻差異減小了一個數量級，但兩個數量級的電阻差異還是足以作為記憶體零與一的判斷。

鉬摻雜缺點則為非晶相的電阻降低，使再結晶的步驟需耗費較大的電流來升溫，無法改善功率消耗問題。

氮的摻雜則有效改善功率消耗問題，因為非晶相的電阻升高，只需較小電流就能提供相同功率來再結晶。且相變化溫度比鉬高，能提昇資料保存的時間，但晶粒細化效果就沒有鉬好，可能覆寫能力之改善就沒有那麼好。



第五章

結 論

1. 我們成功量測到GeSbTe薄膜在170°C左右有一個三個數量級的電阻率下降，在330°C左右又有一個數量級的電阻下降。第一個下降歸因於薄膜由非晶相轉變為FCC相，第二個變化為FCC轉變至Hexagonal相。我們並以XRD鑑定其結構，並計算出FCC相的晶格常數 $a = 6.018\text{\AA}$ ，Hexagonal相 $a = 4.290\text{\AA}$ ， $c = 17.349\text{\AA}$ 。與文獻和PCPD 2003資料庫比較差異不大。
2. 我們以Kissinger方法以電性量測計算出20、50、100與150 nm膜厚GeSbTe相變化的活化能 E_a ，結果分別為1.95 eV、2.27 eV、1.48 eV，與2.68 eV。並以DSC鑑定粉末的 E_a 為2.73 eV。DSC的 E_a 比文獻比較稍微偏高，歸因於濺鍍出的成份有些偏差。薄膜的活化能除了100 nm膜厚具有爭議以外，觀察20、50與150 nm的結果為膜厚愈薄活化能愈小。此原因推測為GeSbTe材料成核處為薄膜與空氣接觸表面，當晶粒在表面長大厚，彼此接觸並抑制水平方向的成長，只剩下垂直試片表面方向的成長。厚度較大的試片垂直成長的空間依然很大，晶粒成長必須克服維度的限制，因此 E_a 較高。厚度較小的試片，表面晶粒成長飽和後，縱向成長也無須成長，因此 E_a 較低。
3. 我們以不同的Percolation模型將20與100 nm膜厚的恆溫退火電阻率變化轉換為結晶分率變化，並計算Avrami指數。對照先前文獻的結果，我們判定100 nm膜厚的成長為Wiener Upper Bound模型。其成長模式最初在表面形成盤狀結晶，中段為球狀的成長，之後又變為盤狀成長。20 nm膜厚的成長模型介於Wiener Upper

Bound 與 Effective Media 模型。其成長模式為表面形成薄狀結晶，在以接近球形形狀成長。此模型與我們推測的活化能模型符合。

4. 將貼靶面積為1%的鉬摻雜和氬/氫比例為0.03的氬摻雜試片與無摻雜的試片做比較，鉬摻雜的非晶相電阻率較無摻雜低，可能為鉬為金屬，提供了更多的自由電子；氬摻雜的電阻率提高，可能為氬與銻鍵結使更多無鍵結的碲轉變為三鍵與單鍵的缺陷中心，使電子導電率降低。鉬與氬摻雜的結晶相電阻率均比無摻雜的高，推測為晶粒細化，晶界變多使電子散射，造成電阻率升高。
5. 鉬摻雜與氬摻雜的結晶溫度與活化能均上升，證實了此兩種摻雜有穩定非晶相的作用。同樣的氬/氫流量比例在GeInSbTe上面造成活化能降低，而使用在GeSbTe上造成活化能升高，是因為氬化物的產生在成長型材料裡對成核有所幫助，而氬化物在GeSbTe中則抑制了晶粒的成長。將無摻雜、鉬摻雜與氬摻雜三個試片以同樣時間退火，以繞射圖譜證實鉬摻雜與氬摻雜均具有晶粒細化的效果。



第六章

未來研究與展望

在活化能量測上，我們希望能將不同升溫速率間的差異加大，以減少做Kissinger Plot時的誤差；並改善探針座用針的問題，尋找更鈍的針頭來避免薄膜被戳破，以克服更薄膜厚度測的困難。在成長行為上，我們需確認以Percolation模型的推導是正確的，因此微觀結構的觀測，如穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electronic Microscope, TEM) 的平面與截面觀察是必要的。摻雜上，需檢測出鉬與氮摻雜的濃度，並嘗試更多種摻雜的量，觀察其效果並找出最佳化的值。此外，將材料作成一個簡單的元件，測量Ovonic轉換的電性曲線，並將最好的參數來做疲勞測試也是將來研究的方向。



參考文獻

- [1] Y.C. Chen, C.T. Rettner, S. Raoux, G.W. Burr, S.H. Chen, R.M. Shelby, M. Salinga, W.P. Risk, T.D. Happ, G.M. McClelland, M. Breitwisch, A. Schrott, J.B. Philipp, M.H. Lee, R. Cheek, T. Nirschl, M. Lamorey, C.F. Chen, E. Joseph, S. Zaidi, B. Yee, H.L. Lung, R. Bergmann, and C. Lam, “Ultra-Thin Phase-Change Bridge Memory Device Using GeSb”, *IEDM '06. International*, (2006), p.1.
- [2] G. Atwood and R. Bez, “90 nm Phase Change Technology with μ Trench and Lance Cell Elements”, *VLSI-TSA 2007*, (2007), p.1.
- [3] Daewon Ha and Kinam Kim, “Recent Advances in High Density Phase Change Memory (PRAM)”, *VLSI-TSA 2007*, (2007), p.1.
- [4] M.H.R. Lankhorst, B.W.S.M.M. Ketelaars, and R.A.M. Wolters, “Low-cost and nanoscale non-volatile memory concept for future silicon chips”, *Nat. Mater.*, **4**(2005), p.347.
- [5] S.R. Ovshinsky, “Optical Cognitive Information Processing — A New Field”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**(2004), p.4695.
- [6] S.S. Kim, S.M. Jeong, K.H. Lee, Y.K. Park, Y.T. Kim, J.T. Kong, and H.L. Lee, “Simulation for Reset Operation of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Phase-Change Random Access Memory”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**(2005), p.5943.
- [7] S.R. Ovshinsky, “Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures”, *Phys. Rev. Lett.*, **21**(1968), p.1450.
- [8] A. Madan, M. P. Shaw, *The Physics and Application of Amorphous Semiconductors*, Academic Press, (1988), p.318.

- [9] M. Kastnert and D. Adler, "Valence-Alternation Model for Localized Gap States in Lone-Pair Semiconductors", *Phys. Rev. Lett.*, **29**(1976), p.1504.
- [10] A. Pirovano, A.L. Lacaita, A. Benvenuti, F. Pellizzer, and R. Bez, "Electronic Switching in Phase-Change Memories", *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **51**(2004), p.452.
- [11] D. Adler, M.S. Shur, M. Silver, and S.R. Ovshinsky, "Threshold switching in chalcogenide-glass thin films", *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), p.3289.
- [12] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, and N. Akahira, "Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory", *J. Appl. Phys.*, **69**(1991), p.2849.
- [13] Ovonyx Inc., "Ovonic Unified Memory", <http://ovonyx.com/technology/technology.pdf>.
- [14] N. Yamada and T. Matsunaga, "Structure of laser-crystallized Ge₂Sb_{2+x}Te₅ sputtered thin films for use in optical memory", *J. Appl. Phys.*, **88**(2000), p.7020.
- [15] I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz, and M. Wuttig, "Structural transformations of Ge₂Sb₂Te₅ films studied by electrical resistance measurements", *J. Appl. Phys.*, **87**(2000), p.4130.
- [16] R. Kojima, S. Okabayashi, T. Kashihara, K. Horai, T. Matsunaga, E. Ohno, N. Yamada, and T. Ohta, "Nitrogen Doping Effect on Phase Change Optical Disks", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**(1998), p.2098.
- [17] J.M. Lee, K. Shin, C.H. Yeo, and H.B. Chung, "Electrical Switching Studies of Amorphous Ge₁Se₁Te₂ Thin Film for a High-Performance Nonvolatile Phase-Change Memory", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**(2006), p.5467.

- [18] K. Nakayama, K. Kojima, Y. Imai, T. Kasa, S. Fukushima, A. Kitagawa, M. Kumeda, Y. Kakimoto, and M. Suzuki, "Nonvolatile Memory Based on Phase Change in Se-Sb-Te Glass", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**(2003), p.404.
- [19] H. Horii, J.H. Yi, J.H. Park, Y.H. Ha, I.G. Baek, S.O. Park, Y.N. Hwang, S.H. Lee, Y.T. Kim, K.H. Lee, U-In Chung, and J.T. Moon, "A Novel Cell Technology Using N-doped GeSbTe Films for Phase Change RAM", *2003 Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers*, 2003, p.177.
- [20] L. Men, J. Tominaga, H. Fuji, T. Kikukawa, and N. Atoda, "The Effects of Metal-Doped GeSbTe Films on Light Scattering-Mode Super-Resolution Near-Field Structure", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**(2001), p.1629.
- [21] C.W. Jeong, S.J. Ahn, Y.N. Hwang, Y.J. Song, J.H. Oh, S.Y. Lee, S.H. Lee, K.C. Ryoo, J.H. Park, J.H. Park, J.M. Shin, F. Yeung, W.C. Jeong, J.I. Kim, G.H. Koh, G.T. Jeong, H.S. Jeong, and K. Kim, "Highly Reliable Ring-Type Contact for High-Density Phase Change Memory", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**(2006), p.3233.
- [22] A. Redaelli, A. Pirovano, F. Pellizzer, A. L. Lacaita, D. Ielmini, and R. Bez, "Electronic Switching Effect and Phase-Change Transition in Chalcogenide Materials", *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **25**(2004), p.684.
- [23] H. E. Kissinger, "Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis", *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **57**(1956), p.217.
- [24] H.E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Anal. Chem.*, **29**(1957), p.1702.

- [25] Brown and E. Michael, *Introduction to Thermal Analysis*, Chapman and Hall, (1988), p.127.
- [26] M.R. Kim, H. Seo, T. H. Jung, J.W. Park, and C. Yeon “Microstructure-Property Relationship in Nitrogen Doped Ge₂Sb₂Te₅ Phase-Change Optical Recording Media”, *Proceedings of SPIE*, **3401**(1998), p.259.
- [27] S. Privitera, E. Rimini, and R. Zonca, “Amorphous-to-crystal transition of nitrogen- and oxygen-doped Ge₂Sb₂Te₅ films studied by in situ resistance measurements”, *Appl. Phys. Lett.*, **85**(2004), p.3044.
- [28] T.H. Jeong, H. Seo, K.L. Lee, S.M. Choi, S.J. Kim, and S.Y. Kim, “Study of Oxygen-Doped GeSbTe Film and Its Effect as an Interface Layer on the Recording Properties in the Blue Wavelength”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**(2001), p.1609.
- [29] X.S. Miao , L.P. Shi, H.K. Lee, J.M. Li, R. Zhao, P.K. Tan, K.G. Lim, H.X. Yang, and T.C. Chong, “Temperature Dependence of Phase-Change Random Access Memory Cell”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**(2006), p.3955.
- [30] L. Men, J. Tominaga, H. Fuji, T. Kikukawa, and N. Atoda, “The Effects of Metal-Doped GeSbTe Films on Light Scattering-Mode Super-Resolution Near-Field Structure (Super-RENS)”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**(2001), p.1629.
- [31] T.H. Jeong, M.R. Kim, and H. Seo, “Crystallization behavior of sputter-deposited amorphous Ge₂Sb₂Te₅ thin films”, *J. Appl. Phys.*, **86**(1999), p.774.
- [32] J. Kalb, F. Spaepen, and M. Wuttig, “Calorimetric measurements of phase transformations in thin films of amorphous Te alloys used for optical data storage”, *J. Appl. Phys.*, **93**(2003), p.2389.

- [33] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change I", *J. Chem. Phys.*, **7**(1939), p.1103.
- [34] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change II", *J. Chem. Phys.*, **8**(1940), p.212.
- [35] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change III", *J. Chem. Phys.*, **9**(1941), p.177.
- [36] G. Kostorz, *Phase Transformations in Materials*, Wiley-VCH, (2001), p.243.
- [37] R.H. Doremus, *Rate of Phase Transformations*, Academic Press, (1985), p.24.
- [38] E.N. Voronkov, A.I. Popov, I.S. Savinov, and A.R. Fairushin, "Percolation breakdown of amorphous semiconductors", *J. Non-Cryst. Solids*, **352**(2006), p.1578.
- [39] D. A. Porter, K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 1st ed., Chapman and Hall, (1981), p. 289.
- [40] V. Weidenhof, I. Friedrich, S. Ziegler, and M. Wuttig, "Laser Induced Crystallization of Amorphous Ge₂Sb₂Te₅ Films", *J. Appl. Phys.*, **89**(2001), p.3168.
- [41] H. Seo, T.H. Jeong, J.W. Park, C. Yeon, S.J. Kim, and S.Y. Kim, "Investigation of Crystallization Behavior of Sputter-Deposited Nitrogen-Doped Amorphous Ge₂Sb₂Te₅ Thin Films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**(2000), p.745.
- [42] G. Ruitenber, A.K. Petford-Long, and R.C. Doole, "Determination of the isothermal nucleation and growth parameters for the crystallization of thin Ge₂Sb₂Te₅ films", *J. Appl. Phys.*, **92**(2002), p.3116.
- [43] N. Ohshima, "Crystallization of germanium-antimony-tellurium amorphous thin film sandwiched between various dielectric protective films", *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), p.8357.

- [44] D.S. McLachlan, M. Blaszkiwicz, and R.E. Newnham, "Electrical Resistivity of Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1990), p.2187.
- [45] C.R. Rodríguez, E. Prokhorov, G. Trapaga, E.M. Sánchez, M.H. Landaverde, Yu. Kovalenko, and J.G. Hernández, "Mechanism of crystallization of oxygen-doped amorphous $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ thin films", *J. Appl. Phys.*, **96**(2004), p.1040.
- [46] D. H. Kim, F. Merget, M. Laurenzis, P. H. Bolivar, and H. Kurz, "Electrical percolation characteristics of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and Sn doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films during the amorphous to crystalline phase transition", *J. Appl. Phys.*, **97**(2005), p.083538-1.
- [47] Y. Lai, B. Qiao, J. Feng, Y. Ling, L. Lai, Y. Lin, T. Tang, B. Cai, and B. Chen, "Nitrogen-Doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Films for Nonvolatile Memory", *J. Elec. Mater.*, **34**(2005), p.176.
- [48] H. Seo, T.H. Jeong, J.W. Park, C. Yeon, S.J. Kim, and S.Y. Kim, "Investigation of Crystallization Behavior of Sputter-Deposited Nitrogen-Doped Amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Thin Films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**(2000), p.745.
- [49] S.M. Kim, J.H. Jun, D.J. Choi, S.K. Hong, and Y.J. Park, "A Study on the Crystallization Behavior of Nitrogen Doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Thin Film", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**(2005), p.208.
- [50] Y. Ling, Y. Lin, B. Qiao, Y. Lai, J. Feng, T. Tang, B. Cai, and B. Chen, "Effects of Si Doping on Phase Transition of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Films by in situ Resistance Measurements", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**(2006), p.349.

- [51] D.Z. Dimitrov, Y.H. Lu, M.R. Tseng, W.C. Hsu, and H.P. Shieh, "Oxygen and Nitrogen Co-Doped GeSbTe Thin Films for Phase-Change Optical Recording", **41**(2002), p.1656.
- [52] Y.C. Chen, H. P. Chen, Y.Y. Liao, H.T. Lin, L.H. Chou, J.S. Kuo, P.H. Chen, S.L. Lung, and R. Liu, "A High Performance 180 nm Nonvolatile Memory Cell Using Phase Change Sn-Doped Ge₂Sb₂Te₅ Chalcogenide", *IEEE Electron Device Meeting 2003*, (2003), p.32.
- [53] K. Wang, D. Wamwangi, S. Ziegler, C. Steimer, and M. Wuttig, "Influence of Bi doping upon the phase change characteristics of Ge₂Sb₂Te₅", *J. Appl. Phys.*, **96**(2004), p.5557.
- [54] C. Xu, B. Liu, Z.T. Song, S.L. Feng, and B. Chen, "Characteristics of Sn-Doped Ge₂Sb₂Te₅ Films Used for Phase-Change Memory", *Chin. Phys. Lett.*, **22**(2005), p.2929.
- [55] 張志清, "摻雜元素對相變化光碟的複寫效應和紀錄層微觀結構的影響", *國立交通大學材料科學與工程研究所碩士論文*, (2000).
- [56] T.T. Yeh, T.E. Hsieh, and H.P.D. Shieh, "Enhancement of Data Transfer Rate of Phase Change Optical Disk by Doping Nitrogen in Ge-In-Sb-Te Recording Layer", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**(2004), p.5316.
- [57] L.B. Valdes, "Resistivity Measurements on Germanium for Transistors", *Proc. I.R.E.*, **42**(1954), p.420.
- [58] OMEGA®, "Thermocouple Introduction and Theory", <http://www.omega.com/temperature/Z/pdf/z021-032.pdf>.

- [59] B.J. Kooi and J.Th.M. De Hosson, “On the crystallization of thin films composed of $Sb_{3.6}Te$ with Ge for rewritable data storage”, *J. Appl. Phys.*, **95**(2004), p.4714.
- [60] X. Wei, L. Shi, T. C. Chong, R. Zhao, and H. K. Lee, “Thickness Dependent Nano-Crystallization in $Ge_2Sb_2Te_5$ Films and Its Effect on Devices”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**(2007), p.2211.
- [61] <http://en.wikipedia.org/wiki/Electronegativity>
- [62] http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_radius
- [63] B.D. Cullity and S.R. Stock, *X-Ray Diffraction*, 3rd ed., Prentice Hall, (2001), p.170.

